

Ausgegeben am 12. Juli 1899.

1899.

N^o 7.

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. G. CREN, L. W. GILDERT, A. C. FOCKENBRODT.

NEUE FOLGE

BAND 68. HEFT 2.

DES GANZEN NACH 264. GANZES 2. HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND VORSTANDS DER

M. PLANGE

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.



LEIPZIG, 1899.

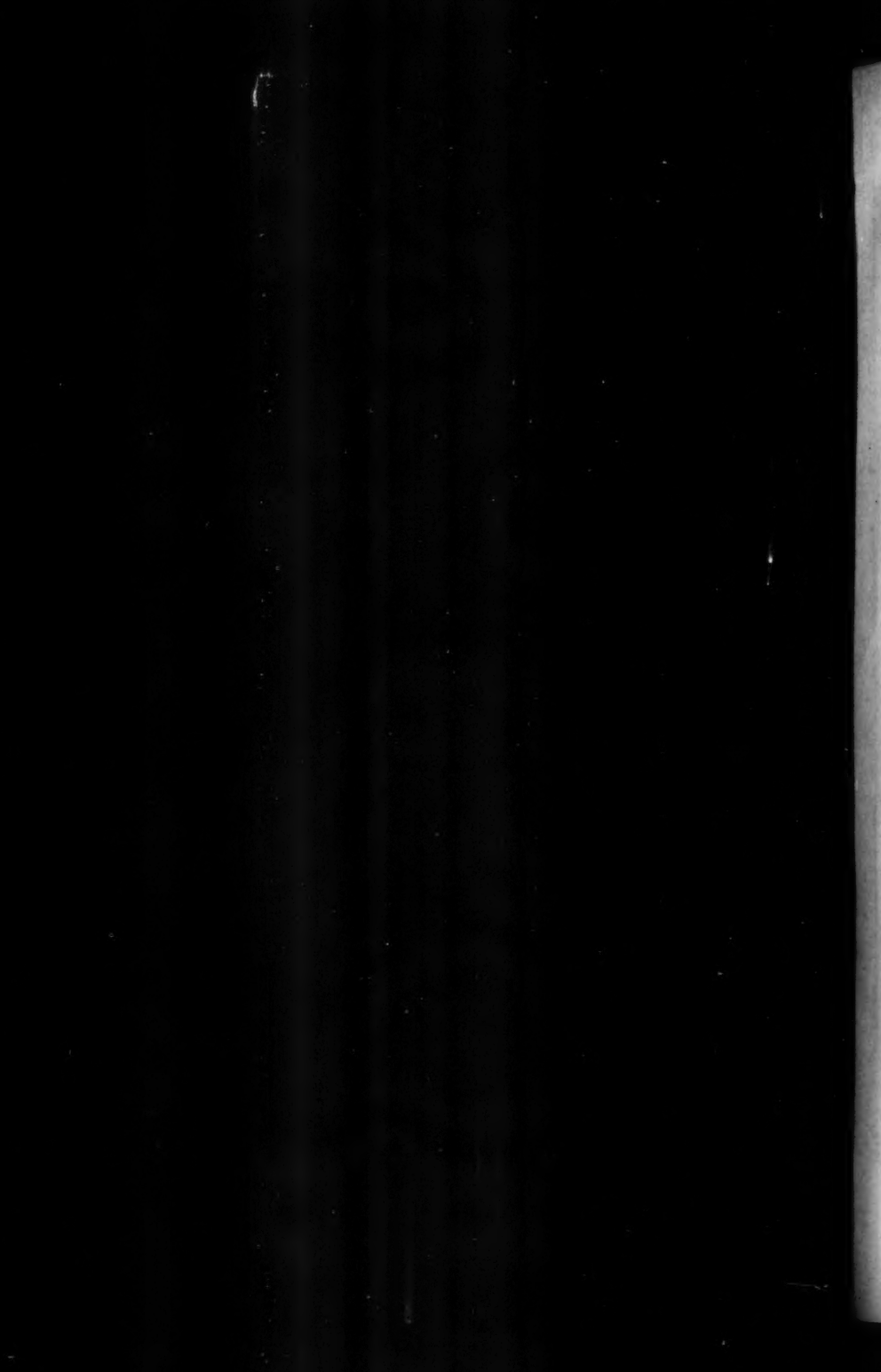
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 42 M.

I n h a l t.

	Seite
1. E. Straubel. Ueber die Elasticitätszahlen und Elasticitätsmoduln des Glases	389
2. K. T. Fischer. Die geringste Dicke von Flüssigkeitsabwärtchen	414
3. G. Wetzstein. Ueber Abweichungen vom Poisson'schen Gesetz	441
4. H. Wallbott. Die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Quecksilber	471
5. H. Wallbott. Ein optischer Nachweis der zur Wand senkrechten Componente der Oberflächenspannung	496
6. Ch. Bohr. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionscoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe der genannten Constanten sowie der Absorptionscoefficienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösungen	500
7. A. Voller u. B. Walter. Ueber die Vorgänge im Wehnelt'schen elektrolytischen Unterbrecher	526
8. G. Tammann. Ueber die Grenzen des festen Zustandes III	553
9. A. Wehnelt. Ueber Kathodenstrahlen	584
10. Th. Sundorph. Ueber die Ursache zu den Veränderungen der Leitungsfähigkeit eines Metallpulvers	594
11. W. Voigt. Ueber die Aenderung der Schwingungsform des Lichtes beim Fortschreiten in einem dispersirenden oder absorbirenden Mittel	598
12. W. Voigt. Zur Erklärung der unter gewissen Umständen eintretenden Verbreiterung und Umkehrung der Spectrallinien	604
13. K. Schreiber. Die Masse der elektrischen Größen	607
14. G. Jäger. Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten	615
15. J. Stark. Ueber die Coagulation kolloidaler Lösungen	618
16. L. Fomm. Über eine neue Erscheinung bei elektrischen Entladungen in verdünnten Gasen	620
17. E. Lecher. Einige Versuche mit dem Wehnelt-Interruptor	625

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.



PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 68.

1. *Ueber die Elasticitätszahlen und Elasticitätsmoduln des Glases; von R. Straubel.*

Das Interesse, welches die Werthe des Verhältnisses von Quercontraction und Längsdilatation isotroper Substanzen früher besaßen, dürfte heute nicht mehr in dem Maasse vorhanden sein; denn es gilt heute nicht mehr, durch experimentelles Material für oder gegen die Zulässigkeit der Moleculartheorie der Elasticität von Navier und Poisson zu entscheiden. Durch eine Reihe von Untersuchungen scheint mir vielmehr die bekannte Folgerung der älteren Elasticitätstheorie, dass das obige Verhältniss — die Elasticitätszahl — für alle isotropen Substanzen den Werth 0,25 haben müsse, widerlegt zu sein.

Allerdings kann man gegen die meisten Untersuchungen und vor allem die von Metallen den Vorwurf erheben, die Isotropie des Materiales nicht mit genügender Sicherheit nachgewiesen zu haben; es bleiben aber einige, wie die von Voigt, bei denen dieser Punkt in sorgfältiger Weise berücksichtigt worden ist und gleichwohl der von der Theorie geforderte Werth sich nicht ergab. Ueberdies hat sich auch die theoretische Sachlage geändert; einerseits verlangt die neuere, *nicht* auf molecularer Grundlage aufgebaute Elasticitätstheorie keinen festen Werth für den Poisson'schen Coefficienten und andererseits ist eine einfache, *molecular* Auffassung der Constitution isotroper Körper von Voigt entwickelt worden, die den gleichen Vorzug hat und in ihren Folgerungen sehr auffallend bestätigt worden ist.

Wenn aber auch das unmittelbare theoretische Interesse an Bestimmungen der Elasticitätszahl geringer geworden ist, so scheinen mir gleichwohl systematische Untersuchungen dieser Grösse wünschenswerth zu sein. In methodischer Beziehung ist unentschieden, ob die verschiedenen Bestimmungsverfahren für den gleichen Stoff den gleichen Werth liefern, und ob Iso-

tropiemangel und Materialverschiedenheit die grossen Unterschiede in den Werthen verschiedener Beobachter erklären; in sachlicher Beziehung ist unsere Kenntniss viel zu wenig ausgedehnt, um Gesetzmässigkeiten erkennen zu lassen oder vermuthete Beziehungen zu anderen Constanten prüfen zu können.

Die vorliegende Abhandlung soll in erster Linie unsere Kenntniss der Elasticitätszahlen erweitern; die Untersuchung der benutzten Methode hat dagegen nur innerhalb gewisser Grenzen und eine Vergleichung mit anderen Methoden überhaupt nicht stattgefunden. Aus diesem Grunde sind kleinere systematische Fehler in den absoluten Werthen nicht ausgeschlossen, wenn auch über geringe Beträge hinaus unwahrscheinlich.

Als Untersuchungsmaterial diene eine grössere Reihe der im Jenaer glastechnischen Laboratorium hergestellten, von Hrn. Dr. Schott freundlich zur Verfügung gestellten Gläser. Zu den Typen der fabrikatorisch hergestellten Arten wurden noch Gläser hinzugenommen, die aus dem einen oder anderen Grunde ein unmittelbares technisches Interesse nicht haben, sondern aus Versuchsschmelzungen stammen. Gerade diese letzteren liessen infolge ihrer oft sehr abnormen Zusammensetzung am ersten interessante Resultate erwarten.

Für die Wahl dieses Materiales sprachen verschiedene Gründe. Einmal sind diese Gläser gut definirte Stoffe, deren Zusammensetzung und Herstellungsweise eine, wenn auch nicht vollständig, so doch genügend gleichmässige Beschaffenheit garantirt. Es ist dies allerdings nicht für alle Gläser in gleichem Maasse der Fall; bei einigen Arten variiren die Eigenschaften verschiedener Schmelzungen sehr wenig, bei anderen relativ stark; für die vorliegende Untersuchung dürften aber die individuellen Unterschiede selbst der letzteren noch wenig ins Gewicht fallen.

Zweitens sind Gläser jedenfalls diejenigen Stoffe, bei denen die Isotropie am ersten sich constatiren lässt.¹⁾

1) Zwar hat W. Voigt (Wied. Ann. 15. p. 497. 1882) mit Recht Cornu gegenüber betont, dass eine nur in einer Richtung angestellte optische Untersuchung für das elastische Verhalten nicht entscheidend ist und bei einer directen Prüfung eines Glasblockes elastische Inhomogenität gefunden; es fehlt aber die Angabe, dass die optische Prüfung — correct angestellt — den Defect des Glasstückes nicht angezeigt hat.

Die meisten Gläser waren für optische Zwecke bestimmt. Da hierfür Freiheit von Spannungen sehr weitgehend erforderlich ist und bei der Vollkommenheit der heutigen Kühlmethoden auch thatsächlich erreicht wird, waren Spannungen von grösserem Betrage von vornherein kaum zu erwarten.

An den benutzten Glasprismen geringere Isotropiemängel zu entdecken, war aber noch weniger wahrscheinlich; denn abgesehen von dem Umstande, dass die Prismen nur auf einer Seite polirt waren und die Durchsicht nur durch Einbetten in Oel¹⁾ sich erreichen liess, ist die Untersuchung bei ungefähr 0,25 cm Dicke natürlich viel unvollkommener als die bei einer Schicht von 15—20 cm²⁾, wie sie an den Platten im glastechnischen Laboratorium gehandhabt werden kann.

In der That konnten nur bei dem infolge der hohen Erweichungstemperatur anfangs überhaupt nicht gekühlten Glase 665 Spannungen gefunden werden.

Ein dritter Grund für die Wahl des Materiales war der, dass andere an diesem vorgenommene Constantenbestimmungen in wünschenswerther Weise ergänzt werden konnten. Es gilt dies zunächst für die von Winkelmann und Schott³⁾ durch Biegungsbeobachtungen bestimmten Zugelastitätsmoduln und die von Auerbach⁴⁾ bestimmten Eindringungsmoduln. Denn da das elastische Verhalten eines isotropen Körpers innerhalb der Grenzen der elastischen Vollkommenheit durch zwei Constanten charakterisirt ist, so genügt die Hinzunahme einer weiteren Grösse zu einer der beiden genannten, um sämtliche Elasticitätsmoduln, also insbesondere die beiden Hauptmoduln, nämlich den Volumen- oder Compressionsmodul und den

1) Die Prismen wurden mit der matt geschliffenen Seite auf spannungsfreie Glasplatten gelegt und je nach den Brechungsexponenten einige Tropfen Cedernholzöl oder Monobromnaphthalin zwischen die Platten gebracht.

2) Die benutzten Prismen sind fast ohne Ausnahme so aus den Platten herausgeschnitten, dass die Breite (Dimension senkrecht zur Biegungsebene) senkrecht zur Plattenfläche steht. Aus der Entstehung der Spannungen ist aber klar, dass für die Prüfung hauptsächlich Durchsicht längs der Plattenfläche in Betracht kommt.

3) A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. 51. p. 697. 1894; 61. p. 105. 1897.

4) F. Auerbach, Wied. Ann. 53. p. 1000. 1894.

Gestalts- oder Torsionsmoduln zu kennen.¹⁾ Dies ist um so wichtiger, als ja bekanntlich die directe Bestimmung des Volumenmoduls sehr schwierig ist.

Ferner hat man thermodynamisch eine Reihe von Beziehungen abgeleitet, die interessante thermische Grössen, wie die specifischen Wärmen bei constanter Deformation, die adiabatischen Elasticitätsmoduln und die Temperaturänderung bei adiabatischen Deformationen aus anderen, für die Mehrzahl der Jenaer Gläser vollständig bekannten, Daten ableiten lassen.

Frühere Bestimmungen.

Von früheren Bestimmungen der Elasticitätszahl des Glases sind zu erwähnen: die Untersuchungen von Everett, Cornu, Voigt, Cantone, Kowalski und Amagat.

Everett²⁾ beobachtete mit einer der Kirchhoff'schen ziemlich nahe stehenden Anordnung Biegung und Drillung und fand für zwei Flintgläser vom specifischen Gewichte 2,935 und 2,942 für den Poisson'schen Coefficienten die Werthe 0,224 und 0,258. Bei der damaligen Einförmigkeit der Gläser und dem nahezu gleichen specifischen Gewichte fällt die grosse Differenz dieser beiden Zahlen auf.

Cornu³⁾ wandte das Verfahren an, die Deformation der Flächen eines Prismas bei der Biegung durch Interferenzerscheinungen sichtbar zu machen und aus den letzteren die Elasticitätszahl zu bestimmen. Er nahm ein Prisma aus St. Gobain'schem Spiegelglas von rechteckigem Querschnitt, legte es horizontal auf zwei parallele Schneiden und bog es durch an den Enden angehängte Gewichte durch. Die horizontalen Flächen nehmen hierbei infolge des positiven Werthes der Elasticitätszahl sattelförmige Gestalt an und das Verhältniss ihrer Hauptkrümmungshalbmesser giebt direct den Poisson'schen Coefficienten. Dieses Verhältniss bestimmte Cornu

1) Dass die Combination der Bestimmungen von Winkelmann u. Schott und von Auerbach praktisch nicht ausreichend ist, liegt an der Form der Beziehung zwischen Elasticitätszahl, Eindringungs- und Zugmodul.

2) D. Everett, Phil. Trans. 157. p. 139. 1867; Proc. Roy. Soc. 15. p. 356. 1867; 16. p. 248. 1868; Rep. Brit. Ass. 2. p. 153. 1867.

3) M. A. Cornu, Compt. rend. 69. p. 333. 1869.

durch mikrometrische Messung der Abstände der Interferenzstreifen auf mit Magnesiumfunken hergestellten Photogrammen. Er hat leider nur die Mittelwerthe für die einzelnen Prismen angegeben; um ein Urtheil zu ermöglichen, gebe ich seine Zahlen wieder.

1,6 cm	500 g	0,138 cm	18,4	0,225
1,6	500	0,2037	12,3	0,226
1,6	500	0,1370	7,3	0,224
1,6	500	0,204	6,4	0,257
12,0	500	0,1554	8,7	0,236
12,0	1000	0,850	3,76	$\left\{ \begin{array}{l} 0,248 \\ 0,250 \end{array} \right.$

Die Tabelle enthält in der ersten Columne den Schneidenabstand, in der zweiten das Maximalgewicht, in der dritten die Dicke, in der vierten das Verhältniss der Querdimensionen des Prismas und in der letzten den Werth der Elasticitätszahl. Die Glasprismen waren bis auf eines von 60 cm, das bei der letzten Versuchsreihe benutzt wurde, 12 und 20 cm lang.

Aus den Zahlen lässt sich kein gesetzmässiger Einfluss der Dimensionen auf den Werth der Elasticitätszahl ableiten. Die Prismen 1 und 3, mit gleicher Dicke und sehr verschiedener Breite, liefern fast gleiche Werthe, die Prismen 2 und 4, mit ebenfalls gleicher Dicke und geringerem Breitenunterschied, ausserordentlich verschiedene Werthe, und ähnliche Resultate ergeben sich durch Vergleichung von 1 und 2 mit 4 und 5. Wenn Cornu seinen Mittelwerth 0,237 als Bestätigung der Navier-Poisson'schen Zahl auffasst, so darf man daraus wohl schliessen, dass er seinen Zahlen keine grosse Genauigkeit zutraut.

Zeitlich folgt dann die Arbeit von Voigt¹⁾, der die Elasticitätszahl aus sehr sorgfältig ausgeführten Biegungs- und Drillungsbeobachtungen bestimmte und durch sein Resultat nach meiner Meinung zum erstenmal einwurfsfrei die Unrichtigkeit des Navier-Poisson'schen Werthes nachgewiesen hat. Er untersuchte zwei Gläser, ein grünliches, muthmaasslich von Guinaud in Paris stammendes, und weisses rheinisches Spiegelglas und erhielt die Werthe 0,213 bez. 0,208.

1) W. Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

Cantone¹⁾ arbeitete mit Röhren aus thüringer Glas. Er bestimmte die Aenderung des inneren Volumens bei Aussendruck und die der Länge bei Innendruck und erhielt für die Poisson'schen Coefficienten von vier Röhren die Werthe 0,246, 0,261, 0,264, 0,256.

Kowalski²⁾ hat an gezogenen Glasstäbchen von J. F. Greiner in Stützerbach durch Biegungs- und Drillungsbeobachtungen in einer ersten Arbeit den Werth 0,226, in einer späteren 0,212 gefunden. Diese Werthe beziehen sich auf 0°; der Temperatureinfluss ergibt sich nach der zweiten Arbeit aus der Gleichung:

$$1 + \mu = (1 + \mu_0) \frac{1 - 0,00106 t}{1 - 0,00151 t},$$

worin μ die Elasticitätszahl und t die Temperatur bedeutet.

Amagat³⁾ arbeitete mit gezogenen Röhren; er maass die innere Volumenänderung bei Aussendruck und bei Längszug und erhielt aus sehr gut übereinstimmenden Werthen für das gewöhnliche Röhrenglas 0,2451, für Krystallglas 0,2499.

Beobachtungsmethoden.

Ich habe zwei verschiedene Methoden versucht, aber schliesslich nur die eine, im Princip mit der Cornu'schen übereinstimmende benutzt. Gemeinschaftlich war beiden, dass man erstrebte, durch entgegengesetzt gleiche, auf zwei Endflächen eines Prismas von rechteckigem Querschnitt wirkende Kräftepaare „kreisförmige Biegung“ herbeizuführen und aus der sattelförmigen Deformation einer Seitenfläche die Elasticitätszahl zu bestimmen.

Bei der ersten Methode wurden die beiden Hauptkrümmungen der Fläche durch die Veränderungen gemessen, die ein homocentrisches Büschel bei der Reflexion von dieser Fläche erfährt.⁴⁾ Die astigmatische Differenz der reflectirten Welle, d. h. die Differenz der Hauptkrümmungen, wurde durch eine Vorrichtung, die continuirliche Variation des Astigmatismus

1) M. Cantone, Rend. d. R. Aca. dei Lincei 4. p. 220 u. p. 292. 1888.

2) J. v. Kowalski. Wied. Ann. 36. p. 307. 1889; 39. p. 155. 1890.

3) E. H. Amagat, Ann. de Chimie et Physique (6) 22. p. 95. 1891; Compt. rend. 107. p. 618. 1888.

4) R. Straubel, Wied. Ann. 64. p. 794. 1898.

gestattete, compensirt und die hierbei unverändert gebliebene mittlere Krümmung der reflectirten Welle, d. h. die Summe der beiden Hauptkrümmungen, durch Verschiebung des Oculares des Beobachtungsfernrohres gemessen. Da die Methode zwar hinreichend empfindlich, aber in der Handhabung keineswegs einfacher war als die an zweiter Stelle benutzte und mehrere Vorzüge vor dieser — so vor allem mit einem Blicke über Oberflächendefecte und Justirung zu orientiren — nicht besass, habe ich bei den eigentlichen Messungen von ihrer Benutzung abgesehen.

Die zweite angewandte Methode war im wesentlichen die von Cornu angegebene, d. h. zwischen der Sattelfläche des Prismas und einer ebenen Fläche wurden Newton-Fizeau'sche Interferenzstreifen erzeugt und aus deren Form der Poisson'sche Coefficient bestimmt. Da dieser gleich dem Verhältniss der Hauptkrümmungsradien ist, gilt es dieses Verhältniss zu bestimmen.

Cornu hat, wie bereits oben bemerkt, dies dadurch gethan, dass er die relativen Werthe der Hauptkrümmungsradien durch mikrometrische Messung der Abstände der Interferenzstreifen parallel und senkrecht zur Biegungsebene ermittelte. Es giebt aber, wie übrigens auch Cornu bekannt war, noch einen zweiten, principiell einfacheren Weg. Setzen wir voraus, dass die der antiklastischen Fläche zum Zwecke der Interferenz gegenüber gestellte ebene Fläche parallel zur Tangentialebene des Mittelpunktes der ersteren liegt, so sind für senkrecht auffallendes Licht die Curven gleichen Gangunterschiedes parallel und senkrecht zur Biegungsebene symmetrische Hyperbeln mit gemeinsamen Asymptotenrichtungen und der Winkel der beiden Richtungen giebt ein Maass für das Verhältniss der Hauptkrümmungsradien der Fläche. Bezeichnen wir nämlich denjenigen der beiden Winkel, welcher die zur Biegungsebene Senkrechte enthält, mit 2α , so ist $\operatorname{tg}^2 \alpha$ gleich der Elasticitätszahl (μ).

Ich habe nun ausschliesslich Messungen der Asymptotenwinkel ausgeführt, deren Genauigkeit bereits nach kurzer Uebung für den vorliegenden Zweck nichts zu wünschen übrig liess. Ob man die Maxima oder Minima der Interferenzerscheinungen vorzieht, ist principiell gleichgültig; es ist aber

leicht einzusehen, dass die Minima wesentlich schärfer und infolge dessen für die Messung geeigneter sind. Natürlich wird man diejenige Hyperbel benutzen, bei der die Asymptotenrichtungen sich am besten beurtheilen lassen, und das ist eine der beiden, deren Scheitel dem Mittelpunkt der Interferenzerscheinungen am nächsten liegen. Um die Genauigkeit der Asymptotenwinkelmessung wesentlich zu steigern, habe ich — wenigstens bei allen subjectiven Versuchen — nur den Grenzfall benutzt, bei dem eine Hyperbel in zwei sich schneidende Gerade zerfallen war. Obwohl es sich nur um kleine Bruchtheile der Wellenlänge des angewandten Lichtes handelt, konnte man dies ohne grössere Schwierigkeit durch Aenderung der Durchbiegung erreichen.

Einzelheiten der Beobachtungsmethode.

Die Beobachtungen wurden theils an der Interferenzerscheinung direct, theils an Photogrammen derselben ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine durch ein Inductorium erregte Wasserstoffröhre; zu den photographischen Aufnahmen wurde das Licht durch einen improvisirten Spectralapparat mit zwei Flintprismen zerlegt, und die grünblaue Linie (H_β) benutzt; für die subjectiven Versuche, bei denen H_α verwandt wurde, genügte es aber bei guten Wasserstoffröhren, die Einfarbigkeit durch ein rothes, unmittelbar vor das Auge gesetztes (Kupferoxydul) Glas zu bewirken.

Das parallel gemachte Licht fiel senkrecht auf die zu untersuchende Fläche des durchgebogenen Prismas, die zum Zwecke der Interferenz eine keilförmige ($20'$), in einem Aluminiumrahmen hängende Glasplatte trug, deren Stellung durch eine Reihe von Schrauben sorgfältig regulirt werden konnte. Durch die keilförmige Gestalt der Deckglasplatte konnte — nach dem Vorgange von Abbe — der eine der beiden unerwünschten Reflexe vermieden werden; die Beseitigung des von der Unterseite des Prismas kommenden Lichtes wurde einfach dadurch bewirkt, dass das Prisma auf der Unterseite matt gelassen wurde. Das diffus reflectirte Licht ist, wie man sich überzeugt, sowohl für die subjective Beobachtung, wie die photographische Aufnahme vollkommen unschädlich.

Von grosser Bedeutung ist die Art der Durchbiegung und der Lagerung des Prismas. Um dem Falle ungestörter „kreisförmiger Biegung“ möglichst nahe zu kommen, muss man die Angriffspunkte der Kräfte von den zur Messung benutzten Theilen entfernen und die Hindernisse für die Ausbildung der Querkrümmung beseitigen. Das Prisma wurde von einem, aus einem Stück gearbeiteten Schneidenpaare gegen ein zweites symmetrisch liegendes mit grösserem Schneidenabstande gedrückt.

Während Cornu die Durchbiegung des Prismas durch Gewichte herbeigeführt hatte, zog ich es bei der grösseren Ruhe der Interferenzcurven wegen vor, dieses durch eine Schraube zu thun. Dabei war es natürlich von Wichtigkeit, ein unsymmetrisches, der Theorie nicht entsprechendes Angreifen der Kräfte zu verhindern.

Um die ungestörte Ausbildung der Querkrümmung zu ermöglichen, waren die Schneiden auf ungefähr 0,1 cm Breite abgeschliffen und zwischen das durchzubiegende Prisma und die Schneiden dünne Gummistreifen eingeschaltet. Letzteres ist von sehr grosser Wichtigkeit; wenigstens ist es mir ohne Zwischenlegung von Gummi oder einem ähnlich wirkenden Stoff (lockere Pappe) nie möglich gewesen, regelmässige Resultate zu erzielen.

Von dem Interferenzbilde aus kehrt dann das Licht zurück und gelangt entweder in die photographische Camera oder nach dem Durchsetzen der zur Winkelmessung dienenden Vorrichtung in das Beobachtungsfernrohr.

Die Messung der Photogramme geschah auf dem drehbaren und mit Gradtheilung versehenen Tische eines mineralogischen Mikroskopes dadurch, dass nach erfolgter Centrirung durch Drehung des Tisches die beiden Asymptotenrichtungen einem Ocularfaden parallel gestellt wurden. Für die Messungen an der Interferenzerscheinung selbst eignete sich der von Pulfrich¹⁾ construirte Interferenzmessapparat sehr gut, nachdem ich das ursprünglich nur für die Aufrichtung des Streifensystems bestimmte Dove'sche Prisma durch Hinzufügung von Theilkreis und Nonius zu Messzwecken hatte einrichten lassen. Die

1) C. Pulfrich, Zeitschr. für Instrumentenk. 18. p. 261. 1898.

Asymptotenrichtungen wurden durch Drehung des Dove'schen Prismas wiederum einem festen Ocularfaden parallel gestellt; da die Drehung des Bildes doppelt so rasch erfolgt wie die des Prismas, hat man natürlich die abgelesenen Winkelwerthe zu verdoppeln; da aber andererseits wegen der Beziehungen $\operatorname{tg}^2 \alpha = \mu$ nicht die ganzen, sondern die halben Asymptotenwinkel verlangt wurden, so ergaben die Ablesungsdifferenzen immer unmittelbar die verlangten Werthe.

Beschreibung der benutzten Apparate.

Ich wende mich nun zur Beschreibung der Instrumente und werde mich hierbei auf die schliesslichen Formen be-

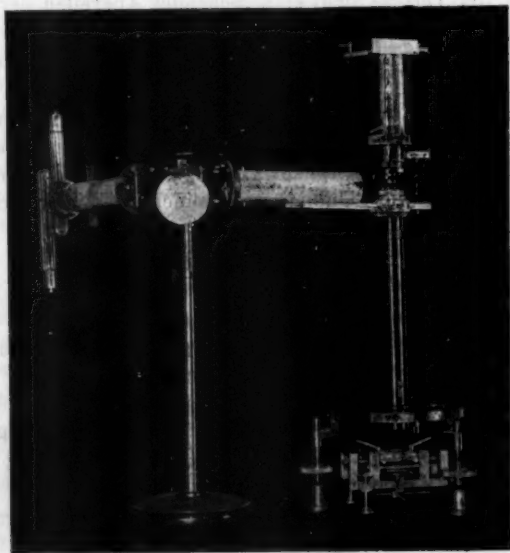


Fig. 1.

schränken. Der benutzte Apparat besteht naturgemäss aus zwei Theilen, nämlich einerseits den Vorrichtungen zur Lichtgebung und Beobachtung bez. photographischer Aufnahme und andererseits dem Durchbiegungsapparate mit Deckplatte.

Apparat für photographische Aufnahme. (Fig. 1.)

Zunächst wurde versucht den hier in Betracht kommenden Theil des Abbe'schen Dilatometers unter Ersetzung des Beobachtungsfernrohres durch eine kleine Camera für den vorliegenden Zweck zu benutzen; aus Gründen, die an anderer Stelle¹⁾ angegeben sind, wurde aber hiervon abgesehen. Versuchsanordnungen mit Prisma zwischen Interferenzfläche und Auge wurden vermieden und die Einfarbigkeit des Lichtes durch spectrale Zerlegung ausserhalb des Beobachtungsfernrohres bewirkt. Ein dem Dilatometer entnommenes Autocollimationsrohr mit Reflexionsprisma wurde in verticaler Stellung mit dem Objectivende in die Platte eines starken, auf Schrauben stehenden Dreifusses geschraubt, und der in Höhe und Neigung verstellte Spectralapparat daneben gestellt (Fig. 1). An die Stelle des kleinen Beobachtungsrohres des Abbe'schen Dilatometers trat eine kleine, ganz aus Metall gearbeitete Camera, die im wesentlichen aus zwei satt ineinander passenden Rohren (Messing und Aluminium) und einem das Objectiv (Satz-anastigmat, C. Zeiss. Serie VIa $f_1 = 16,8$; $f_2 = 12,8$ cm) in sich tragenden angeschraubten Trichter bestand. Die zugehörige Cassette war aus Aluminium und für ein Plattenformat $4 \times 4,5$ cm berechnet.

Apparat für die directen Messungen.

Bezüglich des für die directen Messungen benutzten, von Pulfrich²⁾ construirten Interferenzmessapparates weise ich auf die ausführliche Beschreibung von Pulfrich selbst hin und begnüge mich mit der Bemerkung, dass die zur Winkelmessung dienende Vorrichtung (das drehbar vor das Beobachtungsfernrohr gesetzte Dove'sche Prisma) trotz der starken Benutzung ausgezeichnet functionirt, aber zuerst in Bezug auf die Justirung Schwierigkeiten gemacht hat.

Durchbiegungsapparat. (Fig. 2.)

Auf einer mit drei Fusschrauben versehenen Messingplatte von $0,8 \times 5,0 \times 12,0$ cm erheben sich zwei Paare von Bügeln, die auf ihren der Platte zugewandten Seiten die

1) R. Straubel, Wied. Ann. 66. p. 346. 1898.

2) C. Pulfrich, l. c.

0,1 cm breiten und 4 cm langen Schneiden tragen. Die zusammengehörigen Schneiden haben Abstände von 10 und 7 cm. Wenn irgend möglich wurde das äussere Schneidenpaar benutzt; nur für diejenigen Glasarten, von denen ge-



Fig. 2.

nügend grosse homogene Stücke nicht zu erlangen waren (es sind das nur zwei Gläser und die Borsäure), kamen die Schneiden mit kleinerem Abstände in Anwendung.

Um aber bei den Beobachtungen mit grösserem Schneidenabstände nicht zu stören, war die Ent-

fernung des zweiten Schneidenpaares von der Messingplatte 0,1 cm grösser gewählt worden. Die Mitte der Messingplatte wurde von einer Schraube mit 0,03 cm Ganghöhe durchsetzt, die den Zweck hatte, durch Vermittelung der gleich zu beschreibenden, den äusseren gleichen, aber nach oben gerichteten Innenschneiden das Glasprisma gegen die Aussenschneiden zu drücken und so die Durchbiegung herbeizuführen. Die Schraube war auf der Unterseite der Grundplatte mit vier zu einander senkrechten, ungefähr 7 cm langen Armen versehen, mit denen es ohne Schwierigkeit möglich war, die Durchbiegung des Prismas bis auf kleine Bruchtheile einer Wellenlänge zu reguliren. — Die Innenschneiden sassen auf einer starken Messingplatte und waren durch Wegnahme des Materiales aus einer rechteckigen Platte entstanden.

Um einen gleichmässigen, der Theorie entsprechenden Kräfteangriff auf das Prisma herbeizuführen, war die folgende Einrichtung getroffen worden. Die Schraube wirkt zunächst auf einen fest geführten, vertical beweglichen Bügel, der durch eine versenkte Feder nach unten gezogen wird. Dieser Bügel hat auf der Oberseite eine der Längsrichtung des Durchbiegungsapparates parallele Schneide, die durch Vermittelung eines Zwischenstückes den Druck der Schrauben auf die Innenschneiden überträgt. Das Zwischenstück besteht aus einer 0,4 cm dicken quadratischen Platte, die auf den beiden Seiten

mit einer zur Aufnahme einer Schneide bestimmten Furche versehen war. In die untere griff die Mittelbügelschneide ein, in die obere, senkrecht zu der ersten stehende, eine auf der Unterseite der Innenschneidenplatte befindliche Schneide. Diese einfache, aber principiell keineswegs einwandfreie Vorrichtung hat so befriedigend functionirt, dass keine Veranlassung war, davon abzugehen.

Es erübrigt schliesslich, über die Vorrichtung zur Justirung der Deckplatte einige Worte zu sagen. Die runde

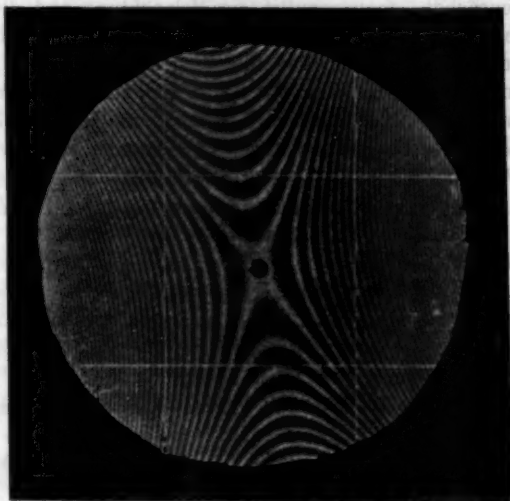


Fig. 3. Vergr.: 3.

Deckplatte von 3,6 cm Durchmesser war in einem leichten Aluminiumrahmen auf drei Punkten gelagert; der Rahmen stand mit drei feinen Fusschrauben, die für die Feinbewegung lange leichte Aluminiumarme trugen, direct auf dem durchgebogenen Prisma. Um ein seitliches Abgleiten und Verschieben in der Querrichtung zu vermeiden, waren vier umgebogene überhängende Theile des Rahmens horizontal von Schrauben durchsetzt, die die seitliche Verschiebung nach Belieben beschränken liessen. Das Gleiten in der Längsrichtung des Prismas wurde durch das zweite Bügelpaar verhindert.

Auf der Unterseite der schwach keilförmigen Deckplatte befand sich ein zur Bestimmung der Dimensionen der Interferenzerscheinungen dienendes eingezähtes Strichkreuz mit kleinen, 2 mm entfernten Querstrichen, die in und senkrecht zur Biegungebene Längenmessungen auf 0,02 cm gestatteten.¹⁾

Beobachtung.

Man justirt zunächst den Apparat zur Lichtgebung und Beobachtung, bez. photographischer Aufnahme in sich, d. h. im wesentlichen, man regulirt die Beleuchtung und die Stellung des Beobachtungsfernrohres bez. der Camera. Da die Winkelmessung im Interferenzbilde am sichersten wird, wenn man den festen Ocularfaden mit den Schenkeln des zu messenden Winkels zur Deckung bringt, so soll im Gesichtsfelde ein markirter fester Drehungsmittelpunkt vorhanden sein, den man durch Veränderung der gegenseitigen Stellung von Interferenzmess- und Durchbiegungsapparat auf den gewünschten Scheitelpunkt im Interferenzbilde legen kann.

Soll der Schnittpunkt des Fadenkreuzes der Drehungsmittelpunkt für die Interferenzerscheinung sein, so muss, falls wir das Dove'sche Prisma exact und zur Drehungsaxe der Fassung richtig orientirt voraussetzen, die Visirlinie des Beobachtungsfernrohres der Drehungsaxe parallel sein. Aber sei es nun, dass das benutzte Prisma oder die Stellung desselben zur Drehungsaxe nicht exact war, es gab keinen festen Drehungspunkt im Gesichtsfelde, sondern die Bildpunkte beschrieben Curven, die aus zwei Schleifen bestanden. Dieser für die gewöhnliche Benutzung, bei der das Dove'sche Prisma nur zur Aufrichtung des Streifens dient, bedeutungslose Fehler wurde erst nach Austausch und sorgfältiger Justirung des Prismas auf einen weniger störenden Betrag herunter gebracht.

Nach der Justirung bringt man den Keilwinkel der Deckplatte in die geeignete Stellung zum Aluminiumrahmen. Es folgt dann die Justirung der Deckplatte in Bezug auf das Glasprisma, wobei es sich hauptsächlich um die nach Augenmaass übrigens sehr genau ausführbare Parallelstellung der Oberseite des Glasprismas und der Unterseite der Deckplatte handelt.

1) Fig. 3 ist mit einer anderen Deckplatte aufgenommen.

Die Entfernung beider wird natürlich nicht unnötig gross gewählt, ist aber bei der guten Regulirung des Strahlenganges bis zu 0,05 cm von geringem Einfluss. Setzt man jetzt den ganzen Durchbiegungsapparat unter das Lichtgebungs- und Beobachtungsinstrument, und zwar so, dass der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit dem Mittelpunkte der Deckplatte bez. des Glasprismas zusammenfällt, so wird man in den meisten Fällen durch Drehen an den Fusschrauben des Durchbiegungsapparates in kurzer Zeit erreichen, dass im Gesichtsfelde feine Interferenzlinien erscheinen. Mit den Aluminiumhebeln des Deckplattenrahmens kann man dann leicht die Interferenzlinien verbreitern und schliesslich die Cornu'sche Erscheinung erhalten. Gelingt es nach kurzen Versuchen nicht, Interferenzlinien zu bekommen, so justirt man am besten systematisch in der beim Dilatometer üblichen Weise. Die genaue Justirung der Interferenzerscheinung gegenüber dem Drehungsmittelpunkte ist bei der Kleinheit der in Betracht kommenden Grössen und der aus anderen Gründen nöthigen leichten Beweglichkeit der Aluminiumarme zwar etwas schwierig, aber gleichwohl mit grosser Genauigkeit ausführbar. Darauf folgt die Winkelmessung, und zwar wurden zur Messung eines Winkels so viele Stellungen benutzt, dass das Dove'sche Prisma um volle 360° gedreht war, also auf jede der beiden Asymptotenrichtungen viermal eingestellt.

Prüfung der Methode.

Es handelt sich nun um die Frage, ob die benutzte Methode wirklich hinreichend constante und, wenn dies der Fall, ob sie richtige Werthe für den Poisson'schen Coefficienten liefert. Die Theorie verspricht bei Innehaltung gewisser Bedingungen Unabhängigkeit des Asymptotenwinkels von den Dimensionen und der Durchbiegung des Prismas. Schon die ersten Versuche zeigten aber bei fast allen Prismen mit wachsender Durchbiegung eine gesetzmässige Zu- oder Abnahme des Asymptotenwinkels von allerdings sehr verschiedenem Grade, und zwar waren am häufigsten und durchschnittlich am stärksten die Abnahme der Werthe. Es lag nahe, dies auf nicht vollständige Ebenheit der benutzten Prismenflächen im natürlichen Zustande zurückzuführen und der Versuch,

Unebenheiten in bekannter Weise mittels eines ebenen Probeglasses nachzuweisen, ergab in der That, dass die Oberflächen fast aller benutzten Glasflächen mehr oder weniger starke und mehr oder weniger regelmässige Abweichungen von der Ebenheit zeigten. Dabei waren die Flächen der Prismen mit grosser Sorgfalt hergestellt; es scheint also sehr schwierig, so dünne (ungefähr 0,25 cm) und relativ grosse Platten mit ebenen Politurflächen zu versehen. Leider habe ich erst später das — auch nicht ohne weiteres tadellose Resultate liefernde — Verfahren angewandt, die Flächen an *dicken* Platten schleifen und poliren und dann erst die Platten auf die verlangte Dicke bringen zu lassen. Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, dass auch bei einer mit grosser Sorgfalt und Sachkenntniss hergestellten Platte Fehler vorhanden sind, deren Einfluss auf das Resultat durch Versuch und Rechnung beseitigt werden muss.

Einige an Glasprismen mit besonders grossen Aenderungen des Asymptotenwinkels angestellten Versuche zeigten, dass die direct bestimmten Krümmungen die gesetzmässige Ab- oder Zunahme der Werthe in der That vollständig erklärten, dass also alle an *demselben* Prisma und mit *denselben* Schneidenabständen angestellten Messungen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze dasselbe Resultat lieferten. Gleichwohl wurde das obige Verfahren, die im natürlichen Zustande vorhandene Krümmung zu bestimmen, bei den definitiven Messungen nicht angewandt; es erschien vielmehr zweckmässiger und für kleinere Krümmungen wesentlich genauer¹⁾ eine Reihe von Bestimmungen mit verschiedener Durchbiegung zu machen und aus dem Verlauf der Werthe auf den ohne Krümmung vorhandenen Werth (sowie die Krümmung im natürlichen Zustande) zu schliessen. Die Berechnung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate und liess ohne Complication auch den Umstand berücksichtigen, dass die Messung der Asymptotenwinkel mit wachsender Durchbiegung genauer wird

1) Nicht ohne Interesse erscheint mir, dass in der Bestimmung der Veränderung des Asymptotenwinkels ein ausserordentlich empfindliches Reagenz auf Krümmung liegt, welches möglicherweise für dünne Platten technischer Verwendung fähig ist.

Berechnungsverfahren.

Für die Berechnung machen wir zunächst die vereinfachende Voraussetzung, dass die Hauptkrümmungsebenen der betrachteten Oberfläche im natürlichen Zustande des Prismas parallel und senkrecht zur Durchbiegungsebene liegen. In der That ist ja bei einem sachgemäss ausgeführten Schleif- und Polirprocess diese Symmetrie näherungsweise zu erwarten und war bei den zahlreichen von mir untersuchten Prismen nur in wenigen (4) Fällen nicht vorhanden.

Die Anfangskrümmungen parallel und senkrecht zur Biegungsebene mögen ϱ' und ϱ'' , die im Falle ebener Flächen vorhandenen elastischen Krümmungen ϱ_1 und ϱ_2 heissen. Ferner seien die — im allgemeinen mit der Durchbiegung (n) veränderlichen — Asymptotenwinkel mit $2\alpha_n$ und die bei fehlender Anfangskrümmung unveränderlichen Werthe mit 2α bezeichnet; schliesslich sei $\operatorname{tg}^2 \alpha_n = \mu_n$ und $\operatorname{tg}^2 \alpha = \mu$ gesetzt, wo also μ den gesuchten Poisson'schen Coefficienten bedeutet.

Aus den für kleine Krümmungen gültigen Gleichungen

$$\mu_n = \operatorname{tg}^2 \alpha_n = - \frac{\varrho_1 + \varrho''}{\varrho_1 + \varrho'} \quad \text{und} \quad \mu = \operatorname{tg}^2 \alpha = - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}$$

folgt

$$\mu_n = \frac{\mu \varrho_1 - \varrho''}{\varrho_1 + \varrho'} = \mu - \frac{\varrho'' + \mu \varrho'}{\varrho_1 + \varrho'},$$

d. h. der ohne Berücksichtigung der Anfangskrümmung sich ergebende Fehler der Elasticitätszahl ist der Krümmung in der Biegungsebene umgekehrt oder dem Radius direct proportional.

Um die Formel der Untersuchungsmethode mehr anzupassen, wollen wir an Stelle der in der Biegungsebene vorhandenen Krümmung die Zahl der Interferenzstreifen (n) einführen, die auf der vom Mittelpunkte der Interferenzerscheinung aus gerechneten Strecke a liegen. Dies giebt, da $n\lambda = a^2(\varrho_1 + \varrho')$,

$$\mu_n = \mu - \frac{\varrho'' + \mu \varrho'}{n\lambda} a^2$$

oder,

$$-\frac{\varrho'' + \varrho' \mu}{\lambda} a^2 = \nu$$

gesetzt,

$$\mu_n = \mu + \frac{\nu}{n},$$

worin ν eine von der Durchbiegung unabhängige Grösse ist.

Haben die Hauptkrümmungen im natürlichen Zustande — die im Folgenden $\bar{\varrho}'$ und $\bar{\varrho}''$ heissen mögen — nicht die oben vorausgesetzte Lage, so bleibt trotzdem, wie sich zeigen lässt, die Formel

$$\mu_n = \mu + \frac{\nu}{n}$$

gültig. Bilden nämlich $\bar{\varrho}'$ und ϱ_1 den Winkel γ , ferner die in der Sattelfläche liegenden beiden Geraden mit ϱ_1 die Winkel δ_1 und δ_2 , so gelten für δ_1 und δ_2 Gleichungen von der Form:

$$\bar{\varrho}' \cos^2(\delta - \gamma) + \bar{\varrho}'' \sin^2(\delta - \gamma) + \varrho_1 \cos^2 \delta + \varrho_2 \sin^2 \delta = 0.$$

Aus diesen kann man leicht zwei Gleichungen mit den Grössen $\delta_1 + \delta_2$ und $\delta_1 - \delta_2$ bilden und durch Elimination der Grösse $\delta_1 + \delta_2$, welche die Lage der Indicatrixaxen bestimmt, $\delta_1 - \delta_2$, also den gesuchten (ganzen) Asymptotenwinkel erhalten. Es ergibt sich für

$$\mu_n = \operatorname{tg}^2 \left(\frac{\delta_1 - \delta_2}{2} \right)$$

der Ausdruck

$$\frac{\sqrt{(\varrho_1 - \varrho_2 + \bar{\varrho}' - \bar{\varrho}'')^2 \cos^2 \gamma + (\varrho_1 - \varrho_2 - \bar{\varrho}' + \bar{\varrho}'')^2 \sin^2 \gamma} - (\varrho_1 + \varrho_2 + \bar{\varrho}' + \bar{\varrho}'')}{\sqrt{(\varrho_1 - \varrho_2 + \bar{\varrho}' - \bar{\varrho}'')^2 \cos^2 \gamma + (\varrho_1 - \varrho_2 - \bar{\varrho}' + \bar{\varrho}'')^2 \sin^2 \gamma} + (\varrho_1 + \varrho_2 + \bar{\varrho}' + \bar{\varrho}'')}$$

Entwickelt man diesen Ausdruck unter der Annahme, dass die Anfangskrümmung ($\bar{\varrho}'$, $\bar{\varrho}''$) klein ist gegenüber der Biegungskrümmung (ϱ_1 , ϱ_2), so ergibt sich bei Beschränkung auf Grössen erster Ordnung:

$$\mu_n = - \frac{\varrho_2 + \bar{\varrho}' \sin^2 \gamma + \bar{\varrho}'' \cos^2 \gamma}{\varrho_1 + \bar{\varrho}' \cos^2 \gamma + \bar{\varrho}'' \sin^2 \gamma}.$$

Dieser Ausdruck lässt eine einfache Deutung zu. Da nämlich $\bar{\varrho}' \sin^2 \gamma + \bar{\varrho}'' \cos^2 \gamma$ bez. $\bar{\varrho}' \cos^2 \gamma + \bar{\varrho}'' \sin^2 \gamma$ die \perp bez. \parallel zur Biegungsebene vorhandenen Anfangskrümmungen sind, die wie vorher mit ϱ'' und ϱ' bezeichnet werden sollen, so ist der Asymptotenwinkel trotz der abweichenden, *unsymmetrischen* Lage der Asymptoten durch das Verhältniss der Krümmungen \parallel und \perp zur Biegungsebene bestimmt. Es bleiben also auch

— wenigstens in erster Näherung und davon abgesehen, dass q' und q'' nicht mehr die *Hauptanfangskrümmungen* sind — die Formeln

$$\begin{aligned}\mu_n &= -\frac{q_1 + q''}{q_1 + q'} = \mu - \frac{q'' + \mu q'}{q_1 + q'} \\ &= \mu - \frac{q'' + \mu q'}{n \lambda} a^2 = \mu + \frac{\nu}{n}\end{aligned}$$

vollständig bestehen.

Liegt nun für ein bestimmtes Prisma eine Reihe von Versuchen mit verschiedener Durchbiegung vor und sollen daraus die wahrscheinlichsten Werthe für μ und ν gefunden werden, so handelt es sich zunächst darum, die Abhängigkeit des Gewichtes einer Beobachtung von dem Grade der Durchbiegung zu finden. Versuche lehrten, dass selbst innerhalb der benutzten Durchbiegungsgrenzen eine einfache Potenz der Durchbiegung das Gewicht nicht mit genügender Genauigkeit darstellt. Wird die Abhängigkeit für die mittleren Durchbiegungen richtig wiedergegeben, so ist sie bei kleinen Durchbiegungen zu gering, bei grossen zu gross. Will man aber der Einfachheit der Rechnung halber keine complicirtere Darstellung wählen und zieht man aus dem gleichen Grunde nur ganze Potenzen in Betracht, so kann man nur zwischen der ersten und zweiten schwanken. Nachdem ich mich an einigen Beispielen überzeugt hatte, dass die mit den beiden Annahmen berechneten Endresultate im Verhältniss zur Beobachtungsgenauigkeit genügend übereinstimmten, habe ich nur die erste Potenz verwendet.

Aus der von der Methode der kleinsten Quadrate gestellten Forderung, dass

$$\sum \left(\mu_n - \mu - \frac{\nu}{n} \right)^2 n$$

den kleinsten Werth annehmen soll, ergeben sich die Gleichungen:

$$\sum \left(\mu_n - \mu - \frac{\nu}{n} \right) n = 0 \quad \text{und} \quad \sum \left(\mu_n - \mu - \frac{\nu}{n} \right) = 0$$

und hieraus für μ und ν die Werthe:

$$\mu = \frac{\sum \frac{1}{n} \sum n \mu_n - \sum 1 \sum \mu_n}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}, \quad \nu = - \frac{\sum 1 \sum n \mu_n - \sum n \sum \mu_n}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}$$

Der bequemeren Rechnung wegen verändern wir diese Gleichungen, indem wir den Mittelwerth der μ_n durch

$$\sum \mu_n = \bar{\mu} \sum 1$$

und die Unterschiede der μ_n gegenüber dem Mittelwerth durch

$$\mu_n = \bar{\mu} + \Delta_n$$

eingeführen und erhalten:

$$\mu = \bar{\mu} + \frac{\sum \frac{1}{n} \cdot \sum n \Delta_n}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}, \quad \nu = - \frac{\sum 1 \sum n \Delta_n}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}.$$

Nach diesen Formeln wurde der grössere Theil der Beobachtungen gerechnet; war indessen die Abhängigkeit des Asymptotenwinkels von der Durchbiegung hinreichend klein, so wurde, um nicht die zu den α gehörigen μ erst aufschlagen zu müssen, direct mit den Winkeln gerechnet, denn es ist leicht zu zeigen, dass in diesem Falle die Abhängigkeit des Asymptotenwinkels von der Durchbiegung durch

$$\alpha_n = \alpha + \frac{\beta}{n}$$

gegeben ist.

Um über die Genauigkeit, mit der die letztere Gleichung gilt, ein Urtheil zu haben und den Zusammenhang von ν und β zu kennen, setzen wir in die Gleichung

$$\mu_n = \mu + \frac{\nu}{n}$$

die aus der Taylor'schen Reihe unter Beschränkung auf die zweite Potenz folgende Beziehung

$$\mu_n = \mu + (\alpha_n - \alpha) \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} + \frac{(\alpha_n - \alpha)^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial \alpha^2},$$

und erhalten nach einigen Umformungen

$$\alpha_n = \alpha + \frac{\beta}{n} - \frac{1 + 2 \sin^2 \alpha}{\sin 2 \alpha} \cdot \left(\frac{\beta}{n} \right)^2,$$

worin

$$\beta = \frac{\nu}{4 \mu} \sin 2 \alpha.$$

Ersetzt man in dem zweiten Gliede der rechten Seite der ersteren Gleichung α durch μ , so nimmt es die Form

$$- \frac{3 \mu + 1}{2 \sqrt{\mu}} \left(\frac{\beta}{n} \right)^2$$

an, und man erhält demnach, wenn es nicht über 3' betragen soll, für β die Bedingung:

$$\left(\frac{\beta}{n}\right)^2 < \frac{2\sqrt{\mu}}{3\mu+1} \cdot \frac{0,05}{57,3},$$

oder, falls β in Graden gemessen wird:

$$\left(\frac{\beta}{n}\right)^2 < \frac{2\sqrt{\mu}}{3\mu+1} \cdot 0,05 \cdot 57,3.$$

Für $\mu = 0,20, 0,25, 0,32$ ergibt sich hieraus:

$$\left(\frac{\beta}{n}\right) < 1,27, 1,28, 1,28.$$

Es erübrigt noch, über die wahrscheinlichen Fehler einige Bemerkungen zu machen.

Die Beobachtung geschieht in einzelnen Sätzen, von denen jeder eine Anzahl (durchschnittlich 5 bis 6) Durchbiegungen umfasst. Da diese Sätze zum grössten Theile nicht unter gleichen Bedingungen gemacht wurden, muss jeder Satz für sich berechnet werden und erst dann eine Combination der verschiedenen Satzresultate stattfinden.

Bezeichnen wir die Reste $\mu_n - \mu - \nu/n$, die nach Einsetzen der Werthe für μ und ν bleiben, mit v_n und die Anzahl der Durchbiegungen bei einem Satze mit m , so ergibt sich bekanntlich der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung von Gewicht 1 zu

$$0,67 \sqrt{\frac{\sum n v_n^2}{m-2}}.$$

Um daraus den wahrscheinlichen Fehler von μ (R) zu bestimmen, hat man durch die Quadratwurzel des Gewichtes von μ zu dividiren. Aus den Normalgleichungen oder dem Ausdruck für μ ergibt sich der reciproke Werth dieser Grösse zu

$$\frac{\sum \frac{1}{n}}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}$$

und demnach

$$R = 0,67 \sqrt{\frac{\sum n v_n^2}{m-2} \cdot \frac{\sum \frac{1}{n}}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}}$$

oder mit genügender Näherung

$$\bar{R} = 0,67 \sqrt{\frac{\sum v_n^2}{m(m-2)} \cdot \frac{\sum \frac{1}{n} \sum n}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}}.$$

Der analoge Näherungswerth für den wahrscheinlichen Fehler von ν würde

$$0,67 \sqrt{\frac{\sum v_n^2}{m(m-2)} \cdot \frac{(\sum n)^2}{\sum \frac{1}{n} \sum n - (\sum 1)^2}}$$

sein. Hat man auf diese Weise ein Urtheil über das Gewicht der Resultate der einzelnen Beobachtungssätze gewonnen, so findet die Combination der einzelnen Resultate genau so statt, wie wenn diese direct beobachtete Grössen mit gegebenem Gewicht wären. Sind die Gewichte der Satzresultate N' , N'' und die Resultate der einzelnen Sätze μ' , μ'' , so wird der schliessliche Werth für μ :

$$\frac{\mu' N' + \mu'' N'' + \dots}{N' + N'' + \dots}$$

Der wahrscheinliche Fehler dieses Endresultates dürfte bei einer geringen Anzahl von Beobachtungssätzen aus den Einzelresultaten und deren wahrscheinlichen Fehlern nicht ohne weiteres bestimmbar sein und ist deshalb nicht angegeben.

Prüfung des Einflusses der Dimensionen des Prismas und der Schneidenabstände.

Die Prüfung der Methode nach dieser Richtung hin stösst zum Theil auf Schwierigkeiten, nämlich was den — noch dazu am wichtigsten — Einfluss der Breite anlangt. Sinkt nämlich die Breite unter eine gewisse Grenze, so wird die Bestimmung wegen der Kürze der degenerirten Hyperbeläste und besonders wegen der grösseren Weichheit und Verschwommenheit der Interferenzerscheinung ausserordentlich unsicher und nur bei — theoretisch bedenklicher — sehr starker Durchbiegung einigermaassen ausführbar.¹⁾

1) Man kann diesem Uebelstande begegnen, indem man Licht von höherer Schwingungszahl wählt und zwischen die beiden Flächen ein Medium von höherem Brechungsindex bringt; da aber das letztere die Helligkeitsverhältnisse der Interferenzerscheinungen ungünstiger ge-

Es war nicht die Absicht, eine vollständige Prüfung der Methode nach den genannten Richtungen hin zu geben¹⁾, sondern nur soweit zu gehen, als es für die vorliegende Arbeit unbedingt erforderlich war. Demnach waren zunächst alle Verhältnisse auszuschliessen, die den Anforderungen der Theorie nicht entsprechen.

Die Theorie verlangt ausser dem richtigen Kräfteangriff, dass die Dicke (d) und Breite (b) des Prismas klein sind gegenüber dem Krümmungsradius in der Biegungsebene; sie verlangt aber weiter, dass auch b^2/d die gleiche Bedingung erfüllt. Da der Krümmungsradius, abgesehen von einigen Fällen, nicht kleiner als 550 cm genommen wurde, dürften die ersten beiden Bedingungen mehr als genügend erfüllt sein, wenn die Quersdimensionen nicht grösser als 3 cm sind. Die letzte Bedingung bedeutet dagegen, da die Beobachtungsmethode eine gewisse Breite erfordert, eine viel stärkere Einschränkung; sie schliesst dünne, leicht durchbiegbare Lamellen aus. — Die Dicke des Prismas erheblich zu steigern war deshalb nicht gut anging, weil einerseits hierdurch bei constantem Krümmungsradius die Maximaldeformationen und -spannungen entsprechend steigen und Gläser selbst bei minimalen, kaum sichtbaren Verletzungen an auf Zugspannung beanspruchten Stellen sehr empfindlich sind, und weil andererseits hierbei der von mir benutzte, nicht genügend feste Apparat sich in unregelmässiger Weise deformirte und die Prismen etwas auf Torsion beansprucht wurden.

Was den Kräfteangriff anlangt, so sind die von der Theorie vorausgesetzten beiden Kräftepaare an den Endflächen praktisch kaum zu realisiren; man muss sich damit begnügen, die Hindernisse für die Ausbildung der Querkrümmung in dem zur Messung benutzten Theile, so viel wie möglich zu beseitigen. Da man wegen der starken elastischen Nachwirkung des

staltet, und das erstere, wenn man sich nicht auf photographische Fixirung beschränkt, nur eine geringe Verkleinerung der Wellenlänge ermöglicht, so wurde von beiden abgesehen.

1) Ich kann das um so mehr unterlassen, als nach einer Mittheilung von Hrn. G. Wulff in Warschau dieser sich mit der Prüfung der Methode (sowie der Anwendung auf Spiegelglas und Quarz) beschäftigt. Vgl. auch G. Wulff: Die optische Methode von Cornu, Nachrichten der Universität zu Warschau 1894. russisch.

Gummis die Dicke der Gummischicht innerhalb einer gewissen Grenze halten muss, ist eine Beschränkung der Breite erforderlich. Da nämlich die Aufwölbung der Ränder bei idealer Deformation bereits dem Quadrate der Breite proportional ist, ausserdem aber mit wachsender Breite die zur Erzielung einer bestimmten Krümmung erforderliche Kraft wächst und drittens die Hebelarme für die störenden Kräfte grösser werden, so wird mit zunehmender Breite eine ausserordentlich stark wachsende Verminderung der Querkrümmung eintreten. In der That haben bereits 3 cm breite (0,3 cm dicke) Prismen erheblich kleinere Werthe für die Elasticitätszahl geliefert, die nur zum allerkleinsten Theile aus dem relativ grossen Werte für b^2/d erklärt werden dürften. Andererseits glaube ich, dass die unten gegebenen Zahlenwerthe erkennen lassen, dass bei einer Breite ≥ 2 cm wenigstens für den grössten oder die beiden grössten Schneidenabstände eine befriedigende Constanz der Werthe vorhanden ist. Kleinere Correctionen bleiben natürlich nicht ausgeschlossen; leider ist gerade infolge der *geringen* Differenzen der Einzelwerthe der Erfolg eines Versuches, die einer sehr geringen Breite entsprechenden Werthe zu extrapoliren, sehr zweifelhaft.

Bezüglich des Einflusses der Schneidenabstände wurden nur wenige Versuche angestellt; bei allen blieb der Abstand der Aussenschneiden der gleiche (10 cm), der Abstand der inneren Schneiden war der Reihe nach 7, 5, 3,4 cm. Die Aufwölbung in der Querrichtung wuchs, wie zu erwarten, mit Vergrösserung des Abstandes der inneren Schneiden; aber die Variation und auch die Zahl der Versuche erscheint zu gering, um die quantitative Beziehung zu finden. Da geringer Abstand eine Verminderung der Querwölbung bedingen muss, konnte es sich nur um die Frage handeln, ob der grösste benutzte Schneidenabstand bereits hinreichend gross war.

Ich glaube, dass man diese Frage auf Grund der gegebenen Zahlen bejahen muss. Bildet man, was ja allerdings nicht ganz correct ist, einfach die Mittelwerthe für die drei benutzten inneren Schneidenabstände 7, 5 und 3,4 cm, wobei natürlich der vereinzelte Werth für das 3 cm breite Prisma auszuschliessen ist, so erhält man 0,225, 0,224, 0,222.

Die andere Frage, ob — innerhalb der im Vorhergehenden angegebenen Grenzen für die Schneidenabstände und die Quer-

dimensionen der Prismen — nicht bloss *constante*, sondern auch *richtige* Werthe erhalten werden, ist natürlich nur durch Vergleichung mit den Resultaten verschiedener Methoden zu beantworten, und muss, wenn auch die Bejahung wahrscheinlich ist, vorläufig offen gelassen werden. Verneint man sie, so würden die gegebenen Zahlen zwar nicht *absolute*, aber wahrscheinlich in erster Annäherung *relative* Werthe darstellen, die durch einwandfreie Messungen an wenigen Glasarten jederzeit in absolute verwandelt werden könnten.

Bemerkungen zu den Tabellen (p. 394 u. 395) für die Prüfung der Methode.

Wegen der grossen Anzahl der Beobachtungen ist es leider nicht möglich, die Zahlenwerthe ausführlich zu geben; man muss sich vielmehr auf wenige Angaben beschränken. Es bedeutet d die Dicke, b die Breite des Prismas, m die Zahl der verschiedenen Durchbiegungen für jeden Beobachtungssatz, s_a und s_i den äusseren und inneren Schneidenabstand; ferner bedeuten n_1 und n_m die schwächste und stärkste Durchbiegung und war die Pfeilhöhen eines in der Biegungsebene liegenden Bogens von 1,2 cm, ausgedrückt in halben Wellenlängen der rothen Wasserstofflinie (H_a , $\lambda = 0,0000656$ cm), α_1 und α_m die Mittelwerthe der zugehörigen halben Asymptotenwinkel. Schliesslich folgt die Elasticitätszahl (μ) nebst ihrem wahrscheinlichen Fehler und die im wesentlichen von Elasticitätszahl und Anfangskrümmung abhängige Grösse v .

1. Ein Blick auf die Tabellen lehrt, dass die Durchbiegungen zwischen 3,5 und 14 liegen (Krümmungsradien in der Biegungsebene 1600 bez. 390 cm), indessen sind Durchbiegungen über 10 (Radien < 550 cm) — ausser aus den früher angeführten Gründen bei dem 1 cm breiten Prisma — nur bei dem Prisma mit $d = 0,2$, $b = 2,0$ cm angewandt worden. Obwohl nämlich jede Beobachtungsreihe über die Unabhängigkeit des Werthes von μ von der Durchbiegung bereits ein Urtheil ermöglicht, schien es doch zweckmässig zu untersuchen, ob aus zwei Beobachtungsreihen mit *verschiedener mittlerer* Durchbiegung verschiedene Werthe von μ sich ergeben. Die mittlere Durchbiegung war bei den drei ersten Bestimmungen 9,9, bei den drei letzten 6,0, die mittleren Werthe von μ 0,2233 und 0,2223.

Glas 1991.

Zusammensetzung: SiO_2 65,22; B_2O_3 2,7; ZnO 1,5; As_2O_3 0,5; BaO 10,0;
 Na_2O 5,0; K_2O 15,0; Mn_2O_3 0,08.

(Alle benutzten Stücke sind aus einer einzigen, von Schlieren, Spannungen und Bläschen freien Platte geschnitten.)

d	b	m	s_a	s_i	$n_1 - n_m$	$\alpha_1 - \alpha_m$	μ	ν
0,3	3,0	6	10	7	3,5 — 6,1	27,01° — 26,12°	0,2126 ± 0,0031	+0,1747
0,3	3,0	7	10	7	3,5 — 6,6	26,89 — 26,00	0,2173 ± 0,0015	+0,1407
0,3	2,5	4	10	7	4,4 — 6,4	27,96 — 27,16	0,2213 ± 0,0041	+0,2613
0,3	2,5	6	10	5	3,8 — 7,2	28,21 — 26,79	0,2195 ± 0,0022	+0,2574
0,3	2,5	5	10	3,4	4,1 — 7,2	27,76 — 26,60	0,2152 ± 0,0018	+0,2543
0,3	2,0	5	10	7	4,55 — 8,4	27,39 — 26,57	0,2285 ± 0,0007	+0,1839
0,3 ¹⁾	2,0	5	10	7	4,6 — 8,7	26,46 — 26,02	0,2281 ± 0,0009	+0,0915
0,3	2,0	6	10	5	3,9 — 8,7	27,73 — 26,46	0,2229 ± 0,0010	+0,2050
0,3 ¹⁾	2,0	3	10	5	4,6 — 9,0	26,50 — 25,91	0,2228 ± 0,0000	+0,1185
0,3	2,0	6	10	3,4	3,7 — 8,7	27,70 — 26,27	0,2193 ± 0,0009	+0,2059
0,3 ¹⁾	2,0	3	10	3,4	4,5 — 8,8	26,29 — 25,82	0,2241 ± 0,0004	+0,0892
0,2	2,0	6	10	7	6,3 — 13,6	28,35 — 26,81	0,2244 ± 0,0007	+0,4240
0,2	2,0	6	10	7	4,2 — 7,65	29,65 — 27,95	0,2266 ± 0,0021	+0,4109
0,2	2,0	6	10	5	6,2 — 13,5	28,26 — 26,77	0,2248 ± 0,0017	+0,4011
0,2	2,0	6	10	5	4,2 — 8,0	29,58 — 27,60	0,2205 ± 0,0017	+0,4326
0,2	2,0	6	10	3,4	6,2 — 13,6	28,05 — 26,51	0,2208 ± 0,0013	+0,3975
0,2	2,0	6	10	3,4	4,1 — 7,9	29,61 — 27,54	0,2152 ± 0,0014	+0,4376
0,25	1,75	6	10	7	4,75 — 9,95	28,16 — 26,75	0,2246 ± 0,0006	+0,2965
0,25	1,75	6	10	7	4,65 — 9,65	28,34 — 26,85	0,2236 ± 0,0010	+0,3088
0,25	1,75	6	10	5	4,8 — 10,0	28,19 — 26,71	0,2227 ± 0,0020	+0,3024
0,25	1,75	6	10	5	4,65 — 9,85	28,22 — 26,85	0,2266 ± 0,0010	+0,2855
0,25	1,75	6	10	3,4	4,85 — 10,0	27,99 — 26,55	0,2186 ± 0,0012	+0,3118
0,25	1,75	6	10	3,4	4,9 — 9,9	27,95 — 26,72	0,2249 ± 0,0014	+0,2705
0,2	1,0	7	10	7	6,1 — 12,0	29,46 — 27,89	0,2236 ± 0,0044	+0,5567
0,2	1,0	7	10	7	5,95 — 12,1	29,37 — 27,48	0,2295 ± 0,0028	+0,4927
0,2	1,0	5	10	5	6,05 — 14,0	29,25 — 27,12	0,2239 ± 0,0017	+0,5341
0,2	1,0	5	10	5	6,0 — 14,0	29,27 — 27,22	0,2298 ± 0,0013	+0,5069
0,2	1,0	5	10	3,4	6,0 — 14,0	29,03 — 27,17	0,2328 ± 0,0026	+0,4466
0,2	1,0	5	10	3,4	6,0 — 14,0	29,50 — 27,15	0,2217 ± 0,0046	+0,5660

1) Zu diesen drei Versuchsreihen ist ein anderes Prisma benutzt worden, als zu den drei vorhergehenden.

Uebersichtstabelle der Mittelwerthe.

	$d = 0,3$ $b = 3,0$	$d = 0,3$ $b = 2,5$	$d = 0,3$ $b = 2,0$	$d = 0,2$ $b = 2,0$	$d = 0,25$ $b = 1,75$	$d = 0,2$ $b = 1,0$
$s_a = 10$ $s_i = 7$	} 0,216	0,221	0,228	0,225	0,224	0,228
$s_a = 10$ $s_i = 5$		0,220	0,223	0,223	0,226	0,228
$s_a = 10$ $s_i = 3,4$		0,215	0,225	0,218	0,221	0,230

2. Die (halben) Asymptotenwinkel liegen zwischen $25,82^\circ$ und $29,65^\circ$, entsprechend Werthen von $\mu = \operatorname{tg}^2 \alpha$ 0,2341 und 0,3240. Hält man dagegen, dass der definitive Werth für die Elasticitätszahl 0,226 ist, so sieht man, wie wichtig die Berücksichtigung der Flächenkrümmung im natürlichen Zustande ist.

3. Die übrig bleibenden Abweichungen haben bei den verschiedenen Beobachtungssätzen augenscheinlich sehr verschiedene mittlere Grösse. Dies rührt grösstentheils davon her, dass eine Reihe der vorliegenden Messungen zu den ersten von mir gemachten gehörte, bei denen weniger Uebung und weniger sorgfältige Berücksichtigung kleinerer Störungen vorhanden war.

Es war aber leider meistentheils nicht möglich, die mangelhafteren Beobachtungen zu wiederholen, da die Glasprismen zum Theil auf kleinere Ausmessungen gebracht worden waren.¹⁾ Man erhält also ein etwas zu ungünstiges Bild von der Genauigkeit der Methode, wie auch durch einen Vergleich mit späteren an anderen Glasarten gemachten Messungen hervorgeht. Bei der später erreichten Beobachtungsgenauigkeit war es bei *regelmässigen* Flächen und gut monochromatischem Lichte nicht schwer, die wahrscheinlichen Fehler von μ unterhalb 0,0010 zu halten.

4. Die Unterschiede zwischen den Werthen von μ aus den einzelnen Beobachtungssätzen sind bisweilen gross im Vergleich zu den wahrscheinlichen Fehlern. Es ist möglich, dass der Nichtberücksichtigung der jeweiligen Beobachtungstemperatur

1) Dies ist auch der Grund für das Fehlen weiterer Beobachtungen bei dem Prisma $d = 0,3$, $b = 2,5$ cm.

Fabr.-Nr.	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>m</i>	<i>n</i> ₁ — <i>n</i> _m	<i>α</i> ₁ — <i>α</i> _m	<i>μ</i>	<i>ν</i>
627 (u.)	0,252	2,42	4	4,3 — 9,6	24,31° — 24,54°	0,2131 ± 0,0007	— 0,0580
	0,252	2,42	4	3,4 — 8,7	24,31 — 24,55	0,2120 ± 0,0017	— 0,0444
	0,252	2,00	6	4,45 — 9,45	25,74 — 25,22	0,2147 ± 0,0012	+ 0,0734
	Mittel						0,2133
1893 (Ind. sch.)	0,252	2,23	7	4,0 — 10,1	26,42 — 25,64	0,2212 ± 0,0019	+ 0,1606
	0,252	2,00	6	4,5 — 9,5	28,18 — 26,50	0,2171 ± 0,0016	+ 0,3112
	Mittel						0,2188
20 (s. u.)	0,251	2,42	4	4,4 — 9,6	26,42 — 25,76	0,2230 ± 0,0029	+ 0,1606
	0,251	2,42	4	3,4 — 8,8	26,79 — 25,81	0,2207 ± 0,0018	+ 0,1752
	0,251	2,00	6	4,9 — 10,0	27,35 — 26,27	0,2210 ± 0,0007	+ 0,2232
	Mittel						0,2211
2154	0,256	2,00	6	4,5 — 9,5	27,35 — 26,26	0,2208 ± 0,0009	+ 0,2095
	0,256	2,00	6	4,9 — 9,8	27,07 — 26,18	0,2221 ± 0,0011	+ 0,1955
	0,256	2,00	6	5,0 — 10,1	27,10 — 26,14	0,2218 ± 0,0011	+ 0,2033
	Mittel						0,2215
2106	0,253	2,51	4	4,5 — 9,1	26,20 — 25,65	0,2204 ± 0,0015	+ 0,1406
	0,253	2,51	5	3,6 — 9,8	26,14 — 25,65	0,2240 ± 0,0022	+ 0,0952
	0,253	2,00	6	4,5 — 9,6	27,63 — 26,44	0,2228 ± 0,0011	+ 0,2262
	Mittel						0,2223
714	0,244	2,42	7	3,6 — 8,8	27,44 — 26,14	0,2216 ± 0,0015	+ 0,2568
	0,244	2,00	6	4,5 — 9,45	28,68 — 26,90	0,2197 ± 0,0013	+ 0,3621
	Mittel						0,2205
709 (Ind. sch.)	0,252	2,24	4	3,8 — 9,8	26,42 — 25,67	0,2242 ± 0,0023	+ 0,1230
	0,252	2,24	3	4,7 — 8,8	26,28 — 25,90	0,2261 ± 0,0003	+ 0,1213
	0,252	2,00	6	4,45 — 9,5	28,00 — 26,56	0,2216 ± 0,0011	+ 0,2762
	Mittel						0,2258
1571	0,246	2,52	6	4,1 — 10,9	28,86 — 24,71	0,2214 ± 0,0008	— 0,1618
	0,246	2,00	6	4,5 — 9,65	24,25 — 24,84	0,2251 ± 0,0007	— 0,1020
	Mittel						0,2235
Normalgl. (nicht homogen, schlierig)	0,252	2,52	4	3,8 — 7,8	27,72 — 26,53	0,2305 ± 0,0040	+ 0,2813
	0,252	2,52	4	4,1 — 8,6	27,49 — 26,44	0,2258 ± 0,0011	+ 0,2707
	0,252	2,00	6	4,4 — 9,5	28,76 — 27,10	0,2283 ± 0,0007	+ 0,3226
	Mittel						0,2276
2158	0,256	2,18	7	4,5 — 10,5	24,90 — 25,40	0,2350 ± 0,0018	— 0,1234
	0,256	2,00	6	4,6 — 9,5	26,00 — 25,78	0,2300 ± 0,0007	+ 0,0330
	0,256	2,00	6	5,25 — 10,0	25,85 — 25,74	0,2316 ± 0,0013	+ 0,0095
	Mittel						0,2308

Fabr.-Nr.	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>m</i>	$n_1 - n_m$	$\alpha_1 - \alpha_m$	μ	ν
1933 (s. u.)	0,247	2,52	4	4,9 — 8,7	25,36°—26,27°	0,2680 ± 0,0026	— 0,2975
	0,247	2,00	7	4,5 — 10,6	26,18 — 26,77	0,2664 ± 0,0008	— 0,1225
	0,247	2,00	5	5,8 — 9,65	25,83 — 26,40	0,2643 ± 0,0008	— 0,1756
Mittel 0,2655							
1299 (u.)	0,245	2,53	4	4,5 — 8,3	25,56 — 26,32	0,2640 ± 0,0012	— 0,2310
	0,245	2,00	6	4,5 — 9,5	26,01 — 26,84	0,2721 ± 0,0003	— 0,1541
	0,245	2,00	6	4,85—9,75	26,18 — 26,76	0,2666 ± 0,0007	— 0,1213
Mittel 0,2709							
S 95	0,236	1,40	6	5,9 — 10,85	28,65 — 28,12	0,2663 ± 0,0028	+ 0,1848
$s_a = 7$	0,236	1,40	5	6,0 — 9,9	28,82 — 28,29	0,2725 ± 0,0032	+ 0,1803
$s_i = 5$	0,236	1,40	6	5,65—10,6	28,47 — 28,07	0,2732 ± 0,0010	+ 0,1154
Mittel 0,2724							
S 185	0,252	2,51	6	3,1 — 8,1	28,11 — 27,73	0,2705 ± 0,0010	+ 0,0736
	0,252	2,00	6	4,4 — 9,45	28,76 — 28,14	0,2751 ± 0,0011	+ 0,1129
Mittel 0,2726							
S 196 (u.)	0,252	2,42	4	3,1 — 7,3	27,47 — 27,69	0,2796 ± 0,0023	— 0,0367
	0,252	2,42	4	4,0 — 8,0	27,69 — 27,60	0,2719 ± 0,0012	+ 0,0207
	0,252	2,00	6	4,45— 9,5	28,65 — 28,16	0,2745 ± 0,0012	+ 0,1096
Mittel 0,2740							
S 120	0,253	2,51	6	3,2 — 6,45	29,36 — 28,64	0,2811 ± 0,0019	+ 0,1572
	0,253	2,00	5	5,2 — 9,55	31,11 — 29,75	0,2806 ± 0,0014	+ 0,4303
	0,253	2,00	6	4,75— 9,65	31,54 — 29,75	0,2762 ± 0,0012	+ 0,4745
Mittel 0,2787							
665	0,156	1,65	6	5,65—10,8	34,25 — 32,10	0,3177 ± 0,0025	+ 0,3103
$s_a = 7$	0,156	1,65	6	5,9 — 10,8	33,99 — 32,09	0,3191 ± 0,0006	+ 0,7958
$s_i = 5$	0,156	1,65	6	5,3 — 10,65	34,48 — 32,21	0,3212 ± 0,0012	+ 0,8039
Mittel 0,3194							
Borsäure ¹⁾ (s. u.)	0,334	1,78	5	8,5 — 20,0	29,00 — 28,30	0,2827 ± 0,0059	+ 0,1986
$s_a = 7$							
$s_i = 5$							

1) Für die Borsäure liegt leider, da das Prisma bei einem zweiten Versuch einen Sprung bekam, nur eine, noch dazu aus verschiedenen Gründen mangelhafte Versuchsreihe vor; die Bestimmung soll später mit einem neuen Prisma wiederholt werden.

Nach den Ergebnissen der Prüfung der Methode liefern Versuche mit grösseren Breiten als 2 cm etwas zu kleine Werthe und es wäre deshalb am richtigsten gewesen, die älteren Beobachtungen wegzulassen und durch neuere zu ersetzen. Es ist das aber nicht geschehen, und zwar erstens wegen der grossen Beobachtungs- und Berechnungsarbeit, zweitens weil eine Vergleichung der älteren und neueren Beobachtungen keinen Unterschied zeigt¹⁾, drittens weil infolge der Variation nominell gleicher Schmelzungen bei Glasuntersuchungen äusserste Genauigkeit nicht nothwendig ist, und viertens, weil die älteren Bestimmungen grössere wahrscheinliche Fehler haben als die neueren²⁾ und demnach bei der Bildung des Resultates nur mit geringerem Gewicht betheiligt sind.

Die Dicke lag — ausser bei S 95, 665 und der Borsäure — zwischen 0,242 und 0,258 cm, die Schneidenabstände waren — mit den gleichen Ausnahmen — $s_a = 10,0$ und $s_i = 7,0$ cm.

In der vorhergehenden Tabelle sind die Gläser durch ihre Schmelznummern charakterisirt; die chemische Zusammensetzung findet sich in der Uebersichtstabelle.

Bezüglich der Bezeichnung in den Tabellen ist im wesentlichen auf das früher (p. 393) Gesagte zu verweisen und nur zu bemerken, dass bei den älteren — an $b > 2$ cm kenntlichen — Beobachtungen die Durchbiegungen sich nicht auf einen Bogen von 1,2 cm, sondern von 1,0 cm beziehen. u. bez. s. u. bedeutet unregelmässige bez. sehr unregelmässige Gestalt der Oberfläche, Ind. sch. dass die Indicatrixaxen schief zur Biegungebene lagen.

Die Uebersichtstabelle zeigt, dass die Elasticitätszahl der untersuchten Gläser zwischen 0,197 und 0,319 schwankt, dass

1) Vergleichen wir nämlich die Werthe der älteren und neueren Beobachtungen und benutzen, falls wiederholte Bestimmungen bei derselben Breite vorliegen, das einfache arithmetische Mittel, so ergibt sich aus 22 in Betracht kommenden Gläsern eine durchschnittliche Differenz von 0,0002, und zwar sind die neueren Bestimmungen um diesen Betrag nicht grösser, sondern kleiner.

2) Der durchschnittliche wahrscheinliche Fehler der älteren Bestimmungen — die Gläser S 95, 665 und die Borsäure sind ausgeschlossen — beträgt nämlich 0,00170, der der neueren 0,00107; die durchschnittlichen Gewichte verhalten sich also wie 11 : 29.

Übersichts-Tabelle.

Fabr.-Nr.	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	Elastici- tätszahl (μ)	Zugmodul (<i>E</i>) (Winkel- mann)	Com- pressions- modul (<i>C</i>)	Torsions- modul (<i>T</i>)
1450	71	14	—	—	5	—	—	10	—	—	—	—	0,197	7300	4020	3050
278III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,208	6640	3790	2750
2175	68,7	8	—	—	—	1,5	—	5,8	14,5	2	—	—	0,210	7460~	4290	3080
627	68,2	10	2	—	—	0,2	—	10	9,5	—	—	—	0,1	7970	4630	3290
1893 ¹⁾	59,5	20	—	—	—	—	—	—	6,5	—	—	—	0,219	5170	3070	2120
714	74,6	—	—	—	—	0,3	—	9	11	5	—	—	0,1	6570	3920	2690
20	69,5	2	—	2,5	—	0,4	—	7	16	—	—	—	0,221	6340	3790	2600
2154	54,2	1,5	—	33	—	0,2	—	3	8	—	—	—	0,1	6100	3660	2500
2106	44,6	—	—	46,6	—	0,3	—	0,5	8	—	—	—	0,232	5990~	3280	2210
1571	41	—	—	51,7	—	0,2	—	—	7	—	—	—	0,1	5460	3300	2230
709	70,6	—	12	—	—	0,4	—	17	—	—	—	—	0,224	6630	4030	2700
Normalgl.	67,3	2	7	—	2,5	—	—	14	—	7	—	—	0,2	7400	4530	3010
2158	64,6	2,7	2	—	—	0,4	—	5	15	—	—	—	0,1	6610	4100	2690
S 219 ¹⁾	—	8	—	—	10	1,5	—	—	12	—	69,5	—	0,235	6780	4260	2750
500	29,3	—	—	67,5	—	0,2	—	—	3	—	—	—	0,239	5490	3510	2220
658	32,7	31	—	25	7	0,3	—	1	8	—	—	—	0,250	5470	3650	2190
1973	48,1	4,5	10,1	—	—	0,4	—	1	7,5	—	—	—	0,1	7420	4990	2960
290	56,7	—	—	—	—	0,3	—	—	33	8	—	—	0,252	6010	4080	2400
270	—	3	—	—	8	1,5	—	—	—	—	59,5	—	0,253	6930	4270	2530
2122	37,5	15	—	—	5	1,5	—	—	—	—	—	—	0,256	—	—	—
370	54,3	17	—	—	—	0,2	—	—	28	—	—	—	0,261	5850	4080	2320
S 208	20	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—	—	0,261	5090	3550	2020
1933	39,64	6	9,2	—	2,5	0,5	—	—	—	—	—	—	0,06	—	—	—
1299	34,5	10,1	7,8	—	5	0,5	—	—	—	—	—	—	0,271	7970	5800	3140
S 95	—	8	—	—	1,5	1,5	—	—	—	—	56	—	0,272	—	—	—
S 185 ¹⁾	—	—	—	—	22,4	—	—	—	—	—	—	—	0,273	—	—	—
S 196	—	69,1	—	—	18	—	—	—	—	—	—	—	0,274	4700	3470	1840
S 120	—	42,8	—	—	22,4	0,2	4,7	8	—	—	—	—	0,279	—	—	—
Borsäure	—	100	—	52,0	5,0	0,2	—	—	—	—	—	—	0,283	—	—	—
665	—	41	59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,319	8170	7520	3100

1) Es enthalten ausserdem: 1993 20 Theile Sb₂O₃; S 219 4 MgO; S 185 5,8 Li₂O.

also auch für isotrope feste Körper *kein fester*, von der Substanz unabhängiger Werth dieses Coefficienten vorhanden ist.

Es ist von Interesse, die Werthe mit den von Auerbach gefundenen zu vergleichen. Auerbach¹⁾ hatte den Versuch gemacht, aus den von ihm bestimmten Eindringungsmoduln (E') und den von Winkelmann und Schott²⁾ bestimmten Zugmoduln (E) auf Grund der Gleichung $E = E' (1 - \mu^2)$ die Elasticitätszahlen für eine Reihe von Gläsern zu berechnen. Fehler von 15 Proc. waren dabei als unter ungünstigen Umständen möglich hingestellt.

Die folgende Vergleichung der beiderseitigen Resultate zeigt, dass *Unterschiede* bis zu 37,3 Proc. vorkommen und der durchschnittliche *Unterschied* 16,2 Proc. beträgt.

	Gl. 1450	1571	709	Normalgl.	500	658	290	270	S 208	1299	S 196
Straubel	0,197	0,224	0,226	0,228	0,239	0,250	0,253	0,253	0,261	0,271	0,274
Auerbach	0,20	0,29	0,21	0,21	0,25	0,19	0,17	0,27	0,30	0,17	0,24
Differenz in Proc. }	-1,5	-29,5	+7,1	+7,9	-4,6	+24,0	+32,8	-6,7	-14,9	+37,3	+12,4

Daraus ist zu schliessen, dass die Genauigkeit mindestens *einer* der von Auerbach benutzten Werthreihen zu hoch angesetzt ist.

Mit dem Nachweis der obigen Abweichungen fällt auch die von Auerbach auf Grund seiner Zahlen ausgesprochene Beziehung von Härte (H) und Elasticitätszahl. Anstatt annähernd constant zu sein, liegen nämlich die Producte dieser beiden Grössen (H , bestimmt von Auerbach, μ , von mir bestimmt) zwischen den Grenzen 38,8 und 120,3. Freilich ist zu bemerken, dass das merkwürdige Glas 665, welches die bei weitem grösste Härte und zugleich auch die bei weitem *grösste* Elasticitätszahl besitzt und die vermuthete Gesetzmässigkeit am schlagendsten widerlegt, Auerbach damals nicht zur Verfügung stand, sondern erst später auf meinen Wunsch von ihm untersucht wurde. Man sieht hier wieder, wie wichtig es ist, möglichst extrem zusammengesetzte Gläser zu untersuchen.

Trotz des obigen Resultates ist ein Zusammenhang zwischen

1) F. Auerbach, Wied. Ann. 53. p. 1000. 1894.

2) A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. 51. p. 697. 1894.

Elasticitätszahl und Härte innerhalb beschränkter Grenzen nicht völlig abzuweisen, denn erstens muss für alle Gläser das μ mit Annäherung an den Schmelzpunkt auf 0,5 anwachsen und die Härte auf Null abnehmen. Um daraus aber einen Schluss zu ziehen, muss man sowohl für die Härte wie die Elasticitätszahl den Verlauf der Temperaturcoefficienten und die Schmelztemperatur kennen. Zweitens ist natürlich auch ein Zusammenhang zwischen den beiden Eigenschaften für weniger stark variirende Zusammensetzung insofern möglich, als ein paar in grösserer Menge vorkommende Bestandtheile (wie z. B. SiO_2 mit *grossem* H und *kleinem* μ und B_2O_3 mit *kleinem* H und *grossem* μ etc.) auf die beiden Eigenschaften einen dominirenden Einfluss ausüben können.

Änderung der Krümmung der Oberfläche.

Eine auffallende Erscheinung ist die grosse gleichsinnige Differenz zwischen den ν -Werthen für die älteren und die neueren Beobachtungen und zwar sind mit einer einzigen Ausnahme — das Glas 290 zeigt eine relativ geringe Abnahme — bei allen Gläsern die ν der neueren Beobachtungen grösser als die der älteren. Die Erscheinung ist auffallend, da die Prismen zwischen den Beobachtungen ausser der Reduction der Breite auf 2 cm keinerlei mechanische Bearbeitung erfahren haben. Die folgende Tabelle, in der die *Differenz der ν* angegeben ist, zeigt dieses eigenthümliche Verhalten.

278 III	627	1893	20	2106	714
+ 0,1443	+ 0,1246	+ 0,1512	+ 0,0553	+ 0,1083	+ 0,1053
709	1571	Normalgl.	2158	S 219	500
+ 0,1540	+ 0,0593	+ 0,0716	+ 0,1447	+ 0,1038	+ 0,0349
658	1973	[290]	270	2122	1933
+ 0,0747	+ 0,1305	[- 0,0603]	+ 0,1237	+ 0,1035	+ 0,1485
1299	S 185	S 196	S 120		
+ 0,0933	+ 0,0393	+ 0,1176	+ 0,2952.		

Demnach beträgt die durchschnittliche Zunahme (Glas 290 eingeschlossen) 0,1056; dieser Werth ist nicht bloss gegenüber dem durchschnittlichen wahrscheinlichen Fehler der ν , sondern auch gegenüber den aus den maximalen Unterschieden der μ durch Multiplication mit

$$\sqrt{\frac{\sum^n}{\sum \frac{1}{n}}} \quad \text{oder} \quad \frac{\sum^n}{m}$$

berechneten Grössen viel zu gross, um als Unsicherheit aufgefasst werden zu können. Es ist vielmehr thatsächlich eine *Aenderung der Krümmung* der Oberfläche eingetreten.

Es entsteht die Frage, welchen Sinn hat die Aenderung und wodurch kann sie veranlasst sein. Bezeichnen wir die Zunahmen von φ' und φ'' mit der Zeit mit $\Delta \varphi'$ und $\Delta \varphi''$, so folgt aus den Beobachtungen nur, dass $\mu \Delta \varphi' + \Delta \varphi'' < 0$ und dass also mindestens *eine* der Krümmungsänderungen entgegengesetzt wie die Biegungskrümmung in der Biegungsebene erfolgt ist. Bezüglich der Ursachen dieser Aenderung kann man an Verschiedenes denken.

Erstens wäre es möglich, dass die Veränderungen durch die ersten Durchbiegungen entstanden sind, also entweder eine Art von Nachwirkung (vorübergehender Natur) oder von Plasticität (dauernder Natur) anzeigen. Man könnte in diesem Falle eine qualitative Aussage über die Abhängigkeit der geschehenen Veränderung von der ursprünglichen Deformation machen. Führt man nämlich in die obige Ungleichung $\mu \Delta \varphi' + \Delta \varphi'' < 0$ an Stelle von μ — e_2/e_1 ein, so erhält man:

$$\Delta \varphi'' - \frac{e_2}{e_1} \Delta \varphi' < 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta \varphi''}{e_2} > \frac{\Delta \varphi'}{e_1},$$

was in Anbetracht der Grössenverhältnisse von e_2 und e_1 bedeuten würde, dass die Veränderung nicht der verursachenden Deformation proportional ist, sondern *weniger* stark wächst. Infolge dieses Umstandes dürfte es sich wohl kaum um Plasticität handeln.

Man kann andererseits daran denken, dass die Veränderung infolge der Reduction auf geringere Breite eingetreten ist, müsste dann aber ausser der Annahme, dass die Gläser nicht ganz spannungsfrei gewesen sind, noch weitere machen, um die Gleichsinnigkeit der Aenderung zu erklären. Hierin dürfte also wohl kaum eine plausible Erklärung liegen.

Ferner ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Veränderlichkeit eine Folge des Schleif- und Polirprocesses ist. Diese Annahme scheint ebenso wie die erste den Vorzug zu haben, dass die Gleichsinnigkeit der Aenderung von vornherein gegeben

sein würde; denn die Prismen sind, wie oben gesagt, nur auf der einen Seite polirt, auf der anderen dagegen im Rohschliff gelassen. Ueber die genauere Art der Wirkung des Feinschleif- und Polirprocesses ist hierbei noch nichts gesagt; man könnte an die dabei unvermeidlichen Deformationen denken und die Erscheinung wiederum als Nachwirkung auffassen. Dies verbietet sich indess — abgesehen davon, dass die Beanspruchungen bei den Beobachtungen viel stärker als bei der Herstellung sind — dadurch, weil dann concave ($\nu > 0$) und convexe ($\nu < 0$) Flächen sich verschieden verhalten müssten, was nicht der Fall ist. Gleichwohl möchte ich die an dritter Stelle gegebene Erklärung nicht vollständig abweisen. Denn es ist noch eine andere Art der Einwirkung des Schleif- und Polirprocesses möglich, nämlich dass eine eigenthümliche abnorme *Oberflächen-spannung* entsteht und der „normale“ Zustand nur sehr langsam erreicht wird.

Das Wesentliche an der ersten (Nachwirkung) und letzten (Oberflächenspannungsänderung) Hypothese lässt sich durch Bestimmung der Veränderungen der Einzelkrümmungen ($\Delta \varphi''$, $\Delta \varphi'$) prüfen; im ersteren Falle muss eine anfänglich ebene Fläche nach der Beanspruchung sattelförmig, im letzteren ohne Beanspruchung gleichsinnig gekrümmt und zwar auf Grund der Gleichung $\Delta \varphi'' + \mu \Delta \varphi' < 0$ *concav* werden; eine dahingehende Untersuchung soll später erfolgen.

Elasticitätszahl und chemische Zusammensetzung.

Die Tabelle zeigt ferner, dass die Elasticitätszahl eines Glases durch die chemische Zusammensetzung bedingt ist; SiO_2 wirkt augenscheinlich erniedrigend, B_2O_3 , ZnO , PbO , BaO erhöhend, P_2O_5 nimmt eine mittlere Stellung ein; über den Einfluss der übrigen Bestandtheile ist ohne rechnerische Betrachtung wenig Sicheres zu sagen. Für die letztere handelt es sich zunächst um die Frage, von welcher Art die Beobachtungen darstellenden Ausdrücke sein können. Molecular-theoretische Betrachtungen würden darauf in gewissem Sinne Antwort geben können, aber leider fehlen die nöthigsten Unterlagen, wie z. B. die Kenntniss der chemischen Natur der Gläser. Unter diesen Umständen ist man auf Probiren angewiesen und man wird zunächst versuchen, ob man mit der einfachsten

Annahme, nämlich dass eine Eigenschaft additiver Natur ist, d. h. mit linearen Ausdrücken auskommt. Für Gläser sind solche Versuche z. B. von Winkelmann und Schott¹⁾ bezüglich des Zugmoduls, der Zug- und der Druckfestigkeit, der thermischen Ausdehnung, der thermischen Leitfähigkeit, des specifischen Gewichtes, von Winkelmann²⁾ bezüglich des Zugmoduls und von Auerbach³⁾ bezüglich der Härte gemacht worden.

Ob diese Versuche als gelungen anzusehen sind, dürfte sich nur dadurch eine eingehende rechnerische Behandlung entscheiden lassen. Es wäre nämlich ausser der Frage, ob die Constanten genügend scharf eindeutig bestimmbar sind, sowie ob die von den genannten Autoren gegebenen Werthe die Beobachtungen am besten darstellen, d. h. die Summe der Restquadrate möglichst klein machen, durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen festzustellen, welche Uebereinstimmung sich unter den gegebenen Umständen von vornherein erwarten lässt bez. mit welcher Wahrscheinlichkeit sich die additive Natur eines Bestandtheiles behaupten lässt.

Trotz der Bedenken, die bei Offenlassung einiger von diesen und ähnlichen Fragen nothwendig vorhanden sind, habe ich den gleichen Weg wie die genannten Autoren versucht; denn einerseits ist ein geringer zahlenmässiger Einblick in den Einfluss der einzelnen Bestandtheile immer noch besser wie gar keiner und andererseits ist es bei der complicirten Zusammensetzung der meisten Gläser kaum ausführbar, andere Darstellungsformen als lineare zu untersuchen.

Es handelt sich weiter um die Frage, ob man für den Zusammenhang zwischen Elasticitätszahl und chemischer Zusammensetzung die Mengen pro Volum- oder pro Gewichtseinheit zu Grunde legen soll.

Obwohl das erstere etwas zweckmässiger erscheint — die Darstellungen schliessen sich gegenseitig aus —, wurde — zum Theil mit Rücksicht auf die dann nöthige Bestimmung der specifischen Gewichte — die letztere gewählt.

Bezeichnet man mit α_p , β_p . . . die Gewichtsprocente der

1) A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. 51. p. 730. 1894.

2) A. Winkelmann, l. c. 61. p. 105. 1897.

3) F. Auerbach, l. c. 53. p. 1000. 1894.

Bestandtheile für das p^{te} Glas, mit μ_p den beobachteten Werth der Elasticitätszahl, so wurden demnach diejenigen Werthe $x, y \dots$ gesucht, die das Gleichungssystem

$$\begin{aligned}\alpha_1 x + \beta_1 y + \dots &= 100 \mu_1 \\ \alpha_2 x + \beta_2 y + \dots &= 100 \mu_2 \\ \dots &\dots\end{aligned}$$

am besten befriedigen, d. h. die Summe der Restquadrate möglichst klein machen. Zur Erleichterung der Rechnung wurde eine Reihe von Vereinfachungen getroffen. Es wurden nämlich erstens die Gläser mit den selten vorkommenden Bestandtheilen Sb_2O_3 , P_2O_5 und Li_2O zunächst nicht mit in die Berechnung einbezogen; zweitens wurde für die nur in geringen Mengen vorkommenden Bestandtheile MgO , As_2O_5 , Mn_2O_3 , die sich entsprechend unsicher bestimmt hätten, der feste Werth 0,25 gewählt und drittens bei der Bildung der Normalgleichungen bei unbedeutendem Gehalt (2—3 Proc.) an einem Bestandtheil ein Näherungswerth für diesen benutzt, der dann allmählich verbessert wurde. Da das Glas 2175 erst nachträglich untersucht wurde, handelte es sich einschliesslich der Borsäure um 23 Gläser mit den neun Bestandtheilen SiO_2 , B_2O_3 , ZnO , PbO , Al_2O_3 , BaO , Na_2O , K_2O , CaO . Mit den aus den Normalgleichungen durch successive Näherung gewonnenen Werthen $x, y \dots$ wurden dann später die Werthe für P_2O_5 und Sb_2O_3 bestimmt.¹⁾

Bei der Berechnung zeigte sich ein eigenthümlicher Umstand, nämlich, dass das System der Normalgleichungen sehr empfindlich war, d. h. dass *geringe* Aenderungen in den beobachteten Werthen — es kamen während der Rechnung noch einige Beobachtungen hinzu — oder in den angenommenen Näherungswerthen auf die Werthe x, y, \dots einiger Bestandtheile einen sehr *starken* Einfluss ausübten. Da nun die beobachteten Zahlen nur eine bestimmte Genauigkeit haben, sind mindestens einige der gesuchten Grössen mit grosser Unsicherheit behaftet. Diese Unsicherheit scheint für die verschiedenen Bestandtheile sehr verschieden, aber keineswegs allein durch die Stärke des Vorkommens bedingt zu sein und nach wachsender Unsicherheit

1) Der Werth von Li_2O hat wegen des geringen Vorkommens und des eventuellen Wassergehaltes des Rohmaterials keine Bedeutung.

geordnet die Reihenfolge B_2O_3 , ZnO , P_2O_5 , PbO , BaO , SiO_2 , K_2O , CaO , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , Na_2O zu haben.

Eine andere Folge der besprochenen Eigenthümlichkeit ist, dass die Berechnung der Werthe erschwert ist, da, selbst wenn die Normalgleichungen schon sehr weitgehend befriedigt sind, unter Umständen doch noch grosse Correctionen an den Werthen anzubringen sind.

Der nächste Grund für die Unsicherheit ist natürlich die relative Kleinheit der Determinante der Normalgleichungen:

$$\begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \dots \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Da diese Determinante nur die Verhältnisse der Bestandtheile der Gläser enthält, muss, sofern dieselben Glasarten untersucht werden, nothwendigerweise eine relativ starke Unsicherheit der Wirkung der einzelnen Bestandtheile für *jede* physikalische Eigenschaft vorhanden sein. Ist eine Eigenschaft nur bei einem *Theil* der Gläser untersucht, so muss ferner — abgesehen davon, dass bei einer geringeren Zahl die Dar-

Darstellung der Beobachtungen.

I. Constantenwerthe.

	A	B	C	D	E
SiO_2	0,1200	0,1367	0,1533	0,1700	0,1533
B_2O_3	0,2840	0,2837	0,2833	0,2830	0,2840
ZnO	0,3440	0,3473	0,3507	0,3540	0,3460
PbO	0,2860	0,2787	0,2715	0,2643	0,2760
Al_2O_3	0,0950	0,1250	0,1550	0,1850	0,1750
BaO	0,3900	0,3740	0,3580	0,3420	0,3560
Na_2O	0,6110	0,5110	0,4110	0,3110	0,4310
K_2O	0,4490	0,4204	0,3919	0,3633	0,3989
CaO	0,4330	0,4497	0,4663	0,4830	0,4163
P_2O_5	0,2080	0,2120	0,2160	0,2200	0,2147
Sb_2O_3	0,3920	0,3365	0,2809	0,2253	0,2772

Für MgO , As_2O_3 , Mn_2O_3 ist stets 0,2500 zu setzen.

Unterschiede der beobachteten und berechneten Werthe.

Schmelz- nummer	Elasticitäts- zahl	beob.-ber. A	beob.-ber. B	beob.-ber. C	beob.-ber. D	beob.-ber. E
1450	0,197	+ 0,007	+ 0,008	—	- 0,003	- 0,003
278 ^{III}	0,208	+ 0,008	+ 0,005	+ 0,003	—	+ 0,001
2175	0,210	- 0,004	- 0,007	- 0,009	- 0,011	- 0,010
627	0,213	- 0,008	- 0,007	- 0,006	- 0,005	- 0,008
1893	0,219	- 0,010	- 0,006	- 0,002	+ 0,002	- 0,001
714	0,221	+ 0,004	+ 0,003	+ 0,002	+ 0,001	+ 0,002
20	0,221	+ 0,007	+ 0,006	+ 0,006	+ 0,005	+ 0,003
2154	0,222	+ 0,003	+ 0,001	—	- 0,001	- 0,002
2106	0,222	- 0,004	- 0,006	- 0,007	- 0,008	- 0,009
1571	0,224	- 0,006	- 0,007	- 0,008	- 0,009	- 0,011
709	0,226	- 0,005	—	+ 0,005	+ 0,009	+ 0,002
Normalgl.	0,228	- 0,002	- 0,001	—	—	—
2158	0,231	—	—	—	—	- 0,002
S 219	0,235	+ 0,005	+ 0,002	—	- 0,002	- 0,002
500	0,239	- 0,004	- 0,003	- 0,002	- 0,001	- 0,005
658	0,250	+ 0,024	+ 0,021	+ 0,017	+ 0,013	+ 0,014
1973	0,252	- 0,004	- 0,006	- 0,006	- 0,007	- 0,006
290	0,253	- 0,001	- 0,003	- 0,004	- 0,006	- 0,002
270	0,253	+ 0,001	—	—	—	—
2122	0,256	—	- 0,001	- 0,002	- 0,003	- 0,003
370	0,261	+ 0,010	+ 0,009	+ 0,007	+ 0,005	+ 0,006
S 208	0,261	+ 0,008	+ 0,011	+ 0,013	+ 0,016	+ 0,010
1933	0,266	+ 0,001	—	- 0,001	- 0,001	—
1299	0,271	+ 0,004	+ 0,003	+ 0,003	+ 0,002	+ 0,003
S 95	0,272	- 0,006	- 0,003	+ 0,001	+ 0,004	+ 0,002
S 185	0,273	—	—	—	—	—
S 196	0,274	- 0,007	- 0,007	—	+ 0,004	- 0,005
S 120	0,279	+ 0,003	+ 0,003	+ 0,008	+ 0,010	+ 0,004
B ₂ O ₃	0,283	- 0,001	- 0,001	- 0,001	—	- 0,001
665	0,319	—	- 0,002	- 0,004	- 0,006	- 0,001
$10^3 \sum [A] = 147$			126	117	134	118
$10^3 \sum A^2 = 1359$			1070	965	1134	868
Mittl. Diff. in Proc.:		2,1	1,8	1,7	1,9	1,7

stellung der Beobachtungen an und für sich besser sein kann — die Unsicherheit naturgemäss noch grösser sein. Solche Erwägungen führen theilweise zu kritischen Bedenken bezüglich der Bedeutung der von den oben genannten Autoren gegebenen Darstellungen; es ist aber hier nicht möglich, diese an der Hand des Zahlenmaterials eingehend zu begründen.

In der vorstehenden Tabelle habe ich die mit fünf verschiedenen Reihen von Constanten (A, B, C, D, E) berechneten Werthe der Elasticitätszahlen oder vielmehr die Unterschiede zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen gegeben. Die Zahlen geben nur ein unvollständiges Bild von der Unsicherheit der Werthe $x, y \dots$, sie werden aber genügen.¹⁾ Bei der Beurtheilung hat man sich natürlich immer vor Augen zu halten, dass es in der Natur des Minimums liegt, dass relativ starke Aenderungen an den Constanten relativ geringen Einfluss auf den mittleren Fehler der Darstellung ausüben.

Die Constanten unter A, B, C und D stehen in einem einfachen Zusammenhange, es ist nämlich für jeden Bestandtheil

$$B - A = \frac{C - A}{2} = \frac{D - A}{3}$$

und zwar hat $B - A$ die folgenden Werthe:

$$\begin{array}{cccccccccccc} \text{SiO}_2 & \text{B}_2\text{O}_3 & \text{ZnO} & \text{PbO} & \text{Al}_2\text{O}_3 & \text{BaO} & \text{Na}_2\text{O} & \text{K}_2\text{O} & \text{CaO} & \text{P}_2\text{O}_5 & \text{Sb}_2\text{O}_3 \\ + \frac{1}{80} & - \frac{1}{3000} & + \frac{1}{200} & - \frac{1}{140} & + 0,03 & - 0,016 & - 0,1 & - \frac{1}{25} & + \frac{1}{60} & + 0,004 & - \frac{1}{15} \end{array}$$

Ferner sind die Zahlen unter E zum Theil wenig von denen unter C verschieden.

Es ist zu bemerken, dass die obigen Differenzen ($B - A$) keineswegs systematisch aus der Forderung, dass die linken Seiten der Normalgleichungen möglichst wenig geändert werden sollten, bestimmt wurden, sondern dass sie im Gegentheil zur Compensation kleinerer Reste dienen sollten; demnach ist zu erwarten, dass eine systematische Berechnung einen viel grösseren Spielraum für die gesuchten Grössen zeigen würde.

1) Ein besseres Bild der Unsicherheit, als es die Reste der einzelnen Gläsern entsprechenden Gleichungen liefern, würden die Reste der Normalgleichungen ergeben.

Bemerkenswerth ist ferner der grosse Einfluss einzelner Gläser auf den Werth der Constanten; wäre 658 nicht untersucht worden, so würden die am besten darstellenden Werthe in grösserer Nähe von A als von C liegen; andererseits ist S 208 ein Haupthinderniss für einen grösseren Spielraum über D hinaus. Solche Eigenthümlichkeiten können in stärkerem Maasse natürlich auch nur bei Kleinheit der früher erwähnten Determinante vorkommen.

Als Resultat dieser Ueberlegungen ergibt sich erstens, dass eine lineare Darstellung mit Gewichtsprocenten innerhalb der Beobachtungsfehler wahrscheinlich nicht möglich ist — es bleiben bei meinen besten Darstellungen (C, E) Maximalunterschiede von 6,8 bez. 5,6 Proc. — und zweitens, dass, wenn man sich auch mit einer weniger genauen Darstellung begnügen will, die Constanten einen wahrscheinlich in sehr verschiedenem Maasse grossen Spielraum besitzen. Wenn es aber deshalb auch am richtigsten wäre, die Frage nach dem Zusammenhang von Elasticitätszahl und Zusammensetzung des Glases vollständig offen zu lassen, so dürften doch für praktische Zwecke und vorsichtig benutzt die Mittelwerthe von C und E immerhin als Anhaltspunkte dienen können.

Ob der obige Misserfolg, falls man eine Darstellung mit Gewichten pro Volumeinheit versuchte, ebenfalls vorhanden sein würde, habe ich in Anbetracht der langwierigen Rechnungen offen gelassen, vielleicht giebt die schlechte Darstellung des schwersten Glases (S 208 spec. Gew. 5,83) einen Wink.

Compressions- und Torsions-Moduln des Glases.

Es ist von Interesse, die von mir gefundenen Elasticitätszahlen mit einem der früher von anderer Seite (Winkelman und Schott, Winkelman, Auerbach l. c.) bestimmten elastischen Moduln zu combiniren, um die übrigen Moduln, speciell die beiden Hauptmoduln, den Volumenmodul (C) und den Gestaltsmodul (T) kennen zu lernen. Ich habe dazu, abgesehen von dem Glase 665¹⁾ die Winkelman und Schott

1) Von dem Glase 665 lag der Zugmodul nicht vor. Hr. Auerbach hatte die Freundlichkeit, den Eindringungsmodul und die Härte zu bestimmen. Ersterer ergab sich zu 9094 kg/mm², letztere zu 377 kg/mm². Das Glas zeichnet sich demnach unter den bisher untersuchten durch eine

bez. Winkelmann bestimmten Zugmoduln¹⁾ benutzt; die berechneten Werthe finden sich in der Uebersichtstabelle p. 401. Da die Zusammenhänge die Form

$$E = 3C(1 - 2\mu) \text{ bez. } E = 2T(1 + \mu)$$

haben, so entsprechen einer Differenz des μ von +1 Proc. die in der folgenden Tabelle in Procenten ausgedrückten Unterschiede in C und T .

$100 \frac{\Delta\mu}{\mu} = 1$	μ	$100 \frac{\Delta C}{C}$	$100 \frac{\Delta T}{T}$
	0,20	+ 0,67	- 0,17
	0,25	+ 1,00	- 0,20
	0,80	+ 1,67	- 0,28

Da die Werthe des Torsionsmoduls infolge der Beziehung zwischen E , T und μ und der geringen Variation von μ nahezu den Werthen des Zugmoduls proportional sind, kann ich mich darauf beschränken, auf die Erörterungen von Winkelmann hinzuweisen und die Grenzwerte des Torsionsmoduls anzugeben; sie betragen 1840 (Glas S 196) und 3290 kg/mm² (Glas 627).

Anders liegt die Sache beim Compressionsmodul, der eine viel stärkere Abhängigkeit von der Elasticitätszahl (μ) zeigt.

Den kleinsten Werth, 3070 kg/mm², hat das Glas 1893, welches 20 Theile Sb₂O₃ enthält, darauf folgen die mittleren und schweren Silicatflinte, das Glas S 196 mit 69,1 Proc., B₂O₃ und die allerschwersten Flinte. In der Mitte stehen zunächst die Leichtflinte und darauf von PbO, BaO, P₂O₅ freie Typen, am Schlusse neben einigen der letzteren die Phosphat-

ganze Reihe extremer Eigenschaften aus; es hat 1. die grösste Härte (Quarz \perp Axe 308), 2. den grössten Zug-, Eindringungs- und Compressionsmodul, sowie die grösste Elasticitätszahl, 3. den kleinsten Ausdehnungscoefficienten, sowie wahrscheinlich 4. sehr grosse Zug- und Druckfestigkeit, 5. sehr grosse thermische Widerstandsfähigkeit, 6. geringe elektrische Leitfähigkeit.

1) An Stelle der nicht bestimmten Zugmoduln der Gläser 2175 und 2106 habe ich die der nahestehenden Gläser 1239 und 1440 verwendet. In der Tabelle deutet das Zeichen \sim die Ersetzung an. Die Zusammensetzung der letzteren Gläser ist:

1239: SiO₂ 70,4. B₂O₃ 7,5. As₂O₃ 0,2. Na₂O 5,8. K₂O 14,5. CaO 2,0. Mn₂O₃ 0,1.

1440: SiO₂ 44,2. PbO 47. As₂O₃ 0,2. Na₂O 0,5. K₂O 8. Mn₂O₃ 0,1.

und schweren Barytgläser, sowie zuletzt das Zinkborat 665 mit dem Werthe 7520 kg/mm².

Man darf vielleicht schliessen, dass ZnO, BaO und P₂O₅ den Compressionswiderstand erhöhen, Sb₂O₃ und PbO dagegen ihn erniedrigen.

Zusammenfassung.

1. Die von Cornu angegebene Methode zur Bestimmung der Elasticitätszahl ist bei zweckmässiger Handhabung im Stande, genaue Werthe zu liefern.

2. Erforderlich ist dafür: geeignete Wahl der Dimensionen des Prismas, Fernhalten von störenden Kräften (Unterlagen) und Beobachtung bei stark variirter Durchbiegung. (Elimination des Flächenfehlers).

3. Unentschieden ist die Frage, ob die von der Methode gelieferten Werthe mit kleinen systematischen Fehlern behaftet sind, die im Sinne einer Verkleinerung wirken.

4. Die Elasticitätszahlen der 30 untersuchten Gläser des Jenaer Glaswerkes erfüllen das Intervall 0,197 bis 0,319; es existirt also auch für isotrope Substanzen kein fester, von der Substanz unabhängiger Werth.

5. Die aus den Zugmoduln und Elasticitätszahlen berechneten Compressionsmoduln liegen zwischen 3070 und 7520, die Torsionsmoduln zwischen 1840 und 3290 kg/mm².

6. Eine Darstellung der beobachteten Elasticitätszahlen durch lineare Functionen der Gewichtsprocente pro Gewichtseinheit ist zwar sicher auf durchschnittlich 1,7 Proc. und mit einer Maximaldifferenz von 5,6 Proc. möglich (Constantenwerthe unter *E*), aber die Constantenwerthe sind mindestens theilweise nicht scharf bestimmbar.

Jena, Physik. Inst. der Univ., den 14. April 1899.

(Eingegangen 2. Mai 1899.)

2. Die geringste Dicke von Flüssigkeitshäutchen; von Karl T. Fischer.¹⁾

(Aus dem physikalischen Institute der kgl. technischen Hochschule
München.)

1. Es liegen zahlreiche Versuche vor, welche auf experimentellem Wege die *geringste Dicke von Flüssigkeitshäutchen* zu ermitteln versuchen, wie sie durch Seifenblasen oder Ausbreitung von Oel auf Wasser erhalten werden; besonderes Interesse verdienen alle diese Beobachtungen dadurch, dass einige Experimentatoren aus ihren Messungen Schlüsse auf die Grösse der *molecularen Wirkungssphäre* gezogen haben, d. i. „auf die grösste Entfernung, in welcher zwei Molecüle gerade noch aufeinander eine merkliche Wirkung ausüben“.

Da in den experimentellen Ergebnissen sowohl, wie in der Deutung derselben nicht durchwegs eine befriedigende Uebereinstimmung vorhanden ist, so sollen im Folgenden die einzelnen Versuche kurz besprochen und ferner neue, eigene Experimente beschrieben werden, deren Resultate zur Klärung der Frage einiges beitragen dürften.

Auf die Frage, inwiefern die geringste Dicke, die ein Flüssigkeitshäutchen, ohne zu reissen, erreichen kann, mit der *molecularen Wirkungssphäre* im Zusammenhange steht, soll in diesem Aufsatze nicht näher eingegangen werden. Nach der Annahme verschiedener Physiker²⁾ wäre der *Radius der molecularen Wirkungssphäre* (ρ) einer Flüssigkeit *kleiner* als die

1) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers, eingereicht am 6. Juni 1896 an der Universität München. p. 66. München 1897.

2) J. A. Plateau, Pogg. Ann. 114. p. 604 ff. 1861; G. Quincke Pogg. Ann. 137. p. 402 f. 1869; L. Sohncke, Sitzungsber. der math.-physikal. Klasse der k. bayer. Akad. der Wiss. 20. Heft 1. 1890. und Wied. Ann. 40. p. 345. 1890; P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 158 ff. 1891, insbes. p. 176.

Hälfte der geringsten Dicke eines aus ihr gebildeten Häutchens, nach Ansicht anderer¹⁾, denen ich mich anschliessen möchte, scheint diese Annahme durch bisherige Versuche noch nicht genügend gestützt zu sein.

2. In meiner Dissertation findet sich ein eingehenderes Referat über die bisher angestellten Versuche; hier möge nur die Uebersichtstabelle über die dabei ermittelten Dickenwerthe Platz finden.

Uebersichtstabelle.

	Beobachter	Substanz	Schicht- oder Lamellen- Dicke $\mu\mu$	Bemerkungen
1	Plateau ²⁾	Seifenlösung	113,5	{ Beabsichtigte nicht die geringste Dicke, sondern jene, welche für den doppelten Molecularwirkungsradius q eine obere Grenze giebt, zu ermitteln.
2	Sohncke ³⁾	{ Rüböl Olivenöl	98,6 111,5	{ Schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Oeltropfens vor seinem Zerfall; die Zahlen sind kleiner als $2q$.
3	Rayleigh ⁴⁾	Olivenöl	1,6	{ Dicke eines „oil film“, welches die Bewegung von Kampfer auf reinem Wasser völlig unterdrückt.

1) A. W. Rücker, Journal Chemical Soc. of London 53. p. 222—262, 1888, insbes. p. 239—241; Lord Rayleigh, Phil. Magazine 30. p. 475. 1890; A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Wied. Ann. 44. p. 778 f. 1891; A. Oberbeck, Wied. Ann. 49. p. 366—381. 1893.

2) J. A. Plateau, Pogg. Ann. 114. p. 604—608. 1861, insbes. p. 606; Statique des liquides soumis aux seules forces moléculaires 1. p. 210 f. Paris 1873.

3) L. Sohncke, Wied. Ann. 40. p. 345 ff. 1890.

4) Lord Rayleigh, Nature 42. p. 43 f. 1890, abgedruckt in „Populäre Vorträge und Reden“ von Sir William Thomson 1. p. 56 ff. Berlin 1891.

Uebersichtstabelle (Fortsetzung).

	Beob- achter	Substanz	Schicht- oder Lamellen- Dicke $\mu\mu$	Bemerkungen
4	Röntgen ¹⁾	Klaueuöl	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 3em; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="text-align: center;">1,8</div> <div style="text-align: center;">0,5</div> </div> </div>	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 3em; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div>Bringt bei der Aetherprobe den „Wellenkreis“ zum Verschwinden.</div> <div>Durch die Aetherprobe eben noch nachweisbar.</div> </div> </div>
5	Oberbeck ²⁾	Verschiedene Oele	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 3em; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="text-align: center;">50</div> <div style="text-align: center;">18</div> <div style="text-align: center;">2</div> <div style="text-align: center;">0,3</div> </div> </div>	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 3em; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div>Schützt die Meeresfläche gegen kleine Wellen.</div> <div>Giebt zu schliesslicher Sternchenbildung Anlass</div> <div>Schützt eine Wasseroberfläche gegen mässigen Luftstrom.</div> <div>Uebt eine im Luftstrom noch merkliche Wirkung aus.</div> </div> </div>
6	Drude ³⁾	Seifenlösung	17	{ Dicke des schwarzen Theiles einer Lamelle (optisch ermittelt).
7	Reinold u. Rücker ⁴⁾	Seifenlösung mit 3% Salpeter	12	{ Dicke des schwarzen Theiles einer Lamelle (optisch und elektrisch ermittelt).
	" ⁵⁾	Seifenlösung ohne Salz	22,1	{ Dicke des schwarzen Theiles einer Lamelle (optisch ermittelt).

1) W. Röntgen, Wied. Ann. 41. p. 321—329. 1890.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 49. p. 366—381. 1893.

3) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 158—176. 1891.

4) A. W. Rücker, Nature 16. p. 332—334 1877; Proc. Roy. Soc. London 26. Nr. 182. p. 334—345. 1877; Pogg. Beibl. 1. p. 684 f. 1877; A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Roy. Soc. London 171. (2). p. 447—489. 1881; Referat darüber: Proc. Roy. Soc. London 31. p. 524 f. 1881; Wied. Beibl. 5. p. 526. 1881 und 6. p. 30. 1882; Phil. Trans. Roy. Soc. London (2) 174. p. 645—662. 1883; Referat: Proc. Roy. Soc. London 35. p. 149—151. 1883; Wied. Beibl. 7. p. 749—751. 1883.

5) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Roy. Soc. London 184 A. p. 505—529. 1893; Referate: Proc. Roy. Soc. London 53. p. 394 bis 398. 1893; Rep. Brit. Assoc. Edinb. p. 639. 1892; Wied. Beibl. 18. p. 217. 1894.

3. In der Bestimmung der *Dicke von Seifenlamellen ist kein Widerspruch* in den Versuchsergebnissen der einzelnen Autoren vorhanden: Plateau beabsichtigte gar nicht die Dicke des schwarzen, also dünnsten Theiles einer Seifenblase festzustellen: infolge dessen ist seine Zahl auch nicht mit jenen von Drude und Reinold und Rücker in Vergleich zu ziehen. Die Zahlen, welche letztere und Drude fanden, weichen nicht erheblicher voneinander ab, als aus dem Einfluss einer Aenderung der Zusammensetzung der Lösung, insbesondere eines verschieden grossen Salzzusatzes, der bei Drude nicht näher¹⁾ angegeben ist, auf Grund der Arbeit von Reinold und Rücker aus dem Jahre 1893 zu erklären ist.

Dagegen disharmoniren die Werthe für die Dicke von „Oelhäutchen“ auf Wasser ganz beträchtlich; unter sich würden die Zahlen von Rayleigh, Röntgen und Oberbeck wohl verträglich sein, allein mit Sohncke's Zahlen scheinen sie unvereinbar. Sohncke erhebt gegen sämtliche Zahlen, welche wesentlich kleiner sind als die von ihm gefundenen, den gewichtigen *Einwand* — die Kenntniss desselben verdanke ich einer persönlichen, mündlichen Mittheilung, — dass ein Oeltropfen ja zerfällt, wenn er eine Scheibe dünner als ca. 100 μ — in runder Zahl — geworden ist, dass er im weiteren Verlaufe in einzelne winzige Tröpfchen zerschleudert wird und dass somit keine homogene Oelscheibe von geringerer Dicke als 100 μ auf Wasser möglich ist, sodass jene vermeintlichen, nur beiläufig 2 μ dicken Scheiben nichts anderes als durch Oel modificirte Wasseroberflächen sein können.¹⁾ In der That, überzeugt man sich ohne Mühe beim Ausbreiten eines kleinen Oeltropfens in einer Wasserschale davon, dass die zunächst blassgrau sich färbende Scheibe in kleine Tröpfchen sich auflöst, die als Tröpfchen auf der Oberfläche weiterfliegen und sich nicht wieder ausbreiten. Diese Tröpfchen konnten also jedenfalls nicht in der Rechnung von Rayleigh, Röntgen und Oberbeck berücksichtigt sein, selbst dann nicht, wenn wirklich noch dünnere Oelscheiben als die Sohncke'schen auf Wasser existiren können.

1) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 165. 1891.

4. Wie soll nun eine *Vermittelung* zwischen diesen sich widersprechenden Werthen angebahnt werden? Ich schloss bei Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit so: Sohnecke's Einwand ist augenscheinlich berechtigt und äusserst naheliegend für jeden, der den Vorgang¹⁾ der Ausbreitung von Oel auf Wasser betrachtet; weiter schloss ich, Rayleigh's, Röntgen's und Oberbeck's²⁾ Werthe sind nicht richtig, d. h. sie geben nicht Dicken von „Oelhäutchen“, sie haben ja auch keine scharfen Kriterien angewandt dafür, dass wirklich eine *Haut*, eine aus Oel allein bestehende Haut die Wasserfläche bedecke; man kann sich aber alle von diesen Autoren beobachteten Wirkungen erklären, wenn man annimmt, dass die *Wasseroberfläche*, etwa durch Diffusion oder chemische Vorgänge³⁾ nur eine Veränderung durch das Oel erfahren hätte; ja dass diese sogar erfolgen müsse, war schon daraus ersichtlich, dass die fortgeschleuderten Oeltröpfchen sich nicht wieder ausbreiten, wie wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist.⁴⁾ Die Versuche selbst bestätigten meine Schlüsse - nur zum kleinen Theile (vgl. p. 436 u. 437).

Die Abweichung zwischen den Werthen Drude's und Reinold-Rücker's einerseits und jenen Sohnecke's andererseits, die damit noch nicht erledigt war, meinte ich, könnte der Wirklichkeit entsprechen: es wäre eben die geringste Dicke von Seifenwasserlamellen und von Oelhäutchen bez. 100 μ und 12 oder 20 μ .

5. Ich suchte, um diese meine Annahmen zu prüfen, nach *Experimenten*, welche mir in erster Linie gestatteten

1) Vgl. die ausführliche Schilderung Sohnecke's, Wied. Ann. 40. p. 346 u. 347. 1890.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 49. 366—381 sieht *nicht alle* von ihm gemessenen Schichten als „Oelschichten“ an, giebt indess nicht genau an, *welche* der von ihm gemessenen Schichten „Oelschichten“ sein sollen und *welche nicht*; vgl. das Citat in § 8 p. 9 und p. 379 und 380 der Originalarbeit.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 75. 1870 und Wied. Ann. 35. p. 582 f. 1888.

4) Paul du Bois-Reymond „Experimentaluntersuchungen über die Erscheinungen, welche die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten hervorruft,“ Pogg. Ann. 104. p. 207. 1858; C. G. Marangoni, Pogg. Ann. 143. p. 338. 1871.

den Grenzwert für Lamellendicken nicht bloss aus Seifenwasser, sondern auch aus Oelen und überhaupt mehreren Flüssigkeiten nach ein und derselben Methode zu bestimmen. Von den vorhandenen Methoden zur Bestimmung der Grenzdicke war die für Seifenlamellen angewandte für Oele nicht brauchbar; die Ausbreitungsmethode Sohnecke's, welche eine sehr directe ist und für Oele gut verwendbar war, ist für Seifenlösungslamellen nicht tauglich, — falls man Wasser als die Flüssigkeit nimmt, auf welcher die zweite Substanz ausgebreitet wird, wie es in allen bisherigen Versuchen der Fall war.

Ich suchte nach anderen Grundflüssigkeiten und kam bald auf den Gedanken, Quecksilber zu benutzen an Stelle von Wasser. Nach Quincke¹⁾ (l. c. p. 27 u. 60) müssen sich auf Quecksilber, das an der Grenze gegen Luft eine ausserordentlich hohe Oberflächenspannung besitzt, wohl alle Flüssigkeiten ausbreiten, und aus diesem Grunde war es für meine Absicht direct vorzüglich geeignet, da es sofort gestattete, sehr dünne Häutchen aus allen möglichen Flüssigkeiten zu bilden. Es bringt aber die Verwendung von Quecksilber noch viele andere Vortheile: es ist

a) mit allen Substanzen bedeutend weniger mischbar als Wasser (l. c. p. 28) und gewährt bessere Garantie für das Zutreffen von Sohnecke's Voraussetzung²⁾, dass das Oel auf der Ausbreitungsflüssigkeit keine chemische oder durch Diffusion verursachte Veränderung erfahren dürfe; man ist mit anderen Worten sicherer, wirkliche Flüssigkeitshäutchen zu beobachten.

b) Muss wegen der vollkommenen Spiegelung einer reinen Quecksilberoberfläche eine Trübung der Oberfläche durch ein, wenn auch dünnes Häutchen leicht wahrnehmbar sein und so die Gleichförmigkeit einer Lamelle leichter einer Prüfung unterzogen werden können; als feinstes und sehr einfaches Hilfsmittel, um die Beschaffenheit der Oberfläche zu prüfen, konnte die Behauchung angewandt werden, ein Hilfsmittel, das ich mir auch sehr zu Nutze machte.

c) Liess sich auf dem schweren Quecksilber ein etwas langsamerer Verlauf des Ausbreitungsvorganges als auf dem leichten Wasser erhoffen und in diesem Falle eine genauere Messung des Scheibendurchmessers erzielen; die Spiegelung der

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 1—89. 1870.

2) L. Sohnecke, Wied. Ann. 40. p. 348. 1890.

Quecksilberfläche musste gleichfalls die Genauigkeit dieser Messung zu erhöhen gestatten.

II. Ausbreitungsversuche auf Quecksilber.

1 a) *Reinigung des Quecksilbers.* Allen Vortheilen, welche die Methode der Ausbreitung von Flüssigkeitstropfen auf Queck-

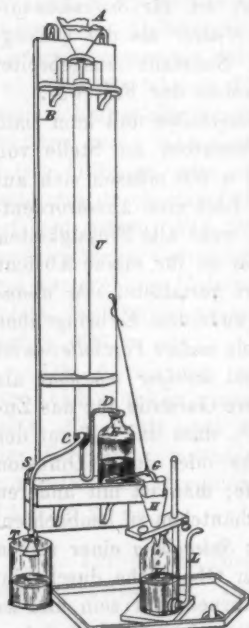


Fig. 1.

silber bot, stand ein recht misslicher Uebelstand gegenüber: es ist sehr schwierig, eine grössere Quecksilberoberfläche in genügender Reinheit herzustellen; zudem durfte, wenn die Versuche nicht gar zu zeitraubend werden sollten — ich beabsichtigte von Anfang an Ausführung einer sehr grossen Anzahl von Versuchen — die Reinigung des Quecksilbers und der Schale nicht zu langsam¹⁾ von statten gehen; ich gelangte nach längeren Bemühungen auf folgende Weise zu genügend reinem Quecksilber, indem ich als Leitgedanken daran festhielt, dass das zu verwendende Quecksilber stets *aus dem Innern* einer grösseren Masse entnommen werden müsse und *niemals einer Oberfläche*. Das etwa zu einem Ausbreitungsversuch bereits verwendete²⁾ und nun für einen neuen Versuch zu reinigende Quecksilber wird (vgl. Fig. 1) in einen in einem Glas-trichter steckenden Filtrirtrichter A

1) Das Verfahren, welches Quincke Pogg. Ann. 139. p. 66. 1870 anwandte, verbot sich natürlich der Umständlichkeit wegen; das Verfahren von Röntgen, Wied. Ann. 46. p. 152—157. 1892 wurde mir erst später aus der (l. c.) Oberbeck'schen Arbeit bekannt, wäre aber auch nicht verwendbar gewesen, da es zunächst nur für Herstellung kleiner Quecksilberoberflächen brauchbar ist.

2) Die ganze Quecksilbermenge, ca. 20 kg., welche für die Versuche verwendet wurde, war ursprünglich mit Kalilauge und Salpetersäure gereinigt und im L. Weber'schen Apparat im Vacuum destillirt worden. (Kohlrausch, praktische Physik, p. 69. 1892 oder p. 27 f. 8. Aufl., 1896).

geleert und läuft durch ein paar feine in diesen gestochene Löcher — viele Unreinigkeit bereits im Filtrirtrichter zurücklassend — in ganz dünnem Strahle in eine Glasröhre *U*, welche die übliche Form einer Quecksilberreinigungsröhre^{*} hat (Kohlrausch l. c.), und von *B* bis *C* mit Kalilauge während der Versuche mit Oel, während der Versuche mit Glycerin und Schwefelsäure mit reinem Wasser gefüllt ist und von *C* bis *D* voll Quecksilber steht; das dann in *D* herauströpfelnde, von dem anhaftenden Oel bereits befreite Quecksilber fällt in eine Flasche *E*, welche zum Theil mit reinem Quecksilber, zum Theil mit destillirtem Wasser gefüllt ist, und wird hier von der anhaftenden Kalilauge befreit; Schlauch *S* mit Hahn *T* dient dazu, die Glasröhre *U* zu entleeren; das in der Flasche *E* sich sammelnde Quecksilber wird durch eine Glasröhre *FG* — besser ersichtlich ist die entsprechende Röhre *L* an Flasche *K* — entleert in einen Filtrirtrichter *H*, um durch diesen getrocknet zu werden. Die Glasröhre *F* ist mittels eines Gummistopfens, in welchem sie mit genügender Reibung (wie *L* an der Flasche *K*) drehbar ist, in einem nahe am Boden befindlichen Tubus befestigt und reicht mit ihrem einen Ende bis mitten in das Quecksilber in *E*. Filtrirtrichter *H* besteht aus mehreren (3—4) durch einfaches Zusammenrollen des Filtrirpapiers gewonnenen Trichtern, die nach Figur 2 ineinander gesteckt sind. Das durch *H* getrocknete Quecksilber sammelt sich in einer Flasche *K*, die ganz analog wie *E*, mit einem Glasrohr *L* versehen ist. Mittels des Glasrohres *L* kann dann *mitten aus der in K* befindlichen Quecksilbermasse heraus das für den weiteren Versuch nöthige Quecksilber entnommen werden. Die Flasche *K* wird zu diesem Zweck auf den Arbeitstisch transportirt. Die Tafel zeigt den Apparat in Thätigkeit. Die Schnur *M* hält das Glasrohr *FG* in einer solchen Stellung, dass das Quecksilber aus *E* selbstthätig dann auszufließen beginnt, wenn *E* genügend gefüllt ist, und dass es von selbst wieder zu fließen aufhört, bevor die Flasche *E* zu weit entleert ist; vermöge der Biegung *G*



Fig. 2.

der Röhre ist eine derartige Regulierung mit der Schnur *M* ermöglicht.

Das aus *L* entnehmbare Quecksilber ist vollkommen rein genug, um die Ausbreitungsversuche zu ermöglichen.

b) *Schalenreinigung*. Um die bereits für einen Versuch benützte Glasschale zu reinigen, könnte, wie es zur erstmaligen Reinigung schon geschah, Seife und eine kräftige Wasserbrause angewandt werden; um aber die zum Trocknen nöthige *Zeit zu ersparen*, wird die Schale mit *trockenem* aus *Flasche K* entnommenen *Quecksilber* *gespült*; das hierzu nöthige, natürlich nicht *auf einmal* in die Schale eingegossene, sondern in ca. 4—8 Partien vertheilte Quantum variirt zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Liter.

c) *Verwendete Schalen*. Ich benutzte zwei verschiedene Schalen: anfänglich eine Krystallisirschale von 23,5 cm Durchmesser und ca. 5 cm Höhe, später fast ausschliesslich eine Tortenschale aus blauem Glase, welche 31 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe besass. Der Axenschnitt der Schale mit Zubehör hatte annähernd die Form der nachstehenden Figur 3.



Fig. 3.

Um den Durchmesser einer in dieser Schale hergestellten Oelscheibe zu messen, ätzte ich auf Spiegelglas eine ca. 4 cm breite Doppelmillimeterscala *S* mit weisser Strichfüllung, welche in der Lage *AB* in die Schale passte. In der Mitte *M* war die Scala 5 mm weit durchbohrt; die centriscche Lage dieses Loches, durch welches der Ausbreitungstropfen auf die Quecksilberfläche gebracht wurde, war durch Marken, die in *A* und *B* in Gestalt von Feilstrichen an der Schale angebracht waren, gewährleistet.

Für die 23 cm weite Glasschale theilte ich eine knapp in die Schale passende, ganz ähnliche Scala, welche mittels dreier mit Siegellack angekitteter Eisenstiftchen von 1 cm Höhe auf dem Boden ruhte und ebenfalls centriscch durchbohrt war.

d) Um den Oeltropfen zu wiegen, benutzte ich ein 0,033 g schweres Glasfädchen, dessen Ende zu einem Kügelchen verschmolzen war.

2. Im wesentlichen wurden die Ausbreitungsversuche nach Sohnecke's¹⁾ Vorgang durchgeführt: die Ermittlung der Scheibendicke geschah dadurch, dass mittels Differenzwägung die Masse m eines für die Ausbreitung benutzten Oeltropfens bestimmt wurde; da man die Dichte μ des Tropfens kennt — es wird dafür die der ganzen Flüssigkeit gesetzt —, so lässt sich das Volumen des ausgebreiteten Oeltropfens berechnen $v = m/\mu$; dieses Volumen wird gleichgesetzt²⁾ dem Volumen der aus dem Tropfen entstandenen Oelscheibe, die man sich als sehr niedrigen Cylinder vom Radius r und der Höhe d = Dicke der Schicht denkt; es muss also

$$v = \frac{m}{\mu} = r^2 \pi d \quad \text{sein oder} \quad d = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{1}{r^2 \pi}.$$

3. *Zweck der Versuche.* Erheblich anders als bei Sohnecke's Untersuchung war der *Verlauf der Ausbreitung*: es war der Verlauf ganz *bedeutend langsamer* — je nach der angewandten Substanz verschieden rasch, aber bisweilen über 15 sec lang dauernd — und zweitens wurde *niemals ein Zerreißen einer Scheibe in radial auseinander gehende Tröpfchen* beobachtet, solange die Scheibe sichtbar war, obgleich sie dabei schon bedeutend dünner war als $100 \mu\mu$. Diese Thatsache ergab sich bereits nach wenigen Versuchen. Wenn die Scheibe sich ausgebildet hatte, blieb sie eine Zeit lang constant stehen und zerriss erst nach kürzerer oder längerer Zeit (1 sec bis fast 1 St.). Infolge dessen konnte es *nicht Zweck der Arbeit bleiben*,

1) L. Sohnecke, Wied. Ann. 40. p. 348 f. 1890.

2) Es enthält dieses Verfahren die Hypothese, dass keine wesentliche Verdichtung des Oeles bei Berührung mit Quecksilber eintritt, allein es ist nach den Versuchen von Röntgen (Wied. Ann. 3. p. 323 und 324. 1878) eine nennenswerthe Verdichtung kaum vorhanden und selbst nach den ganz neuen Versuchen von Virgilio Monti (Referat in der naturwissenschaftlichen Rundschau Nr. 21, p. 267. 1896 und Wied. Beiblätter 20. p. 344. 1896) nicht so klar erwiesen, dass man die Hypothese als unrichtig bezeichnen müsste; übrigens würde, selbst wenn die Dichte des Oeles in Berührung mit Quecksilber grösser würde, die Behauptung noch viel mehr zu Recht bestehen, dass auf Quecksilber noch dünnere Häutchen existiren als die im Folgenden gemessenen.

eine *bestimmte Zerreissungsdicke zu messen*, wie es bei Sohncke geschieht, sondern es musste möglichst sorgfältig studirt werden, *wie dick die dünnsten, noch deutlich feststellbaren Scheiben von Flüssigkeiten auf Quecksilber* sind und inwiefern sich verschieden dicke Scheiben voneinander unterscheiden, insbesondere musste für sehr dünne Schichten geprüft werden:

a) ob mit Sicherheit auf das Vorhandensein von „Scheiben“ oder „Häutchen“ geschlossen werden durfte,

b) ob diese „Scheiben“, *gleichförmig dick* angenommen werden dürfen,

c) ob sicher die *ganze Scheibe* zusammenhängend und ob ausgeschlossen war, dass sie etwa bereits den Endzustand einer schon vorher zerrissenen „Sohncke'schen Scheibe“ darstellte.

4. Um über diese Punkte Aufklärung zu erhalten, hielt ich es für das werthvollste Mittel, mit Verwendung verschieden grosser Oeltropfen eine sehr grosse Anzahl verschieden dicker Schichten herzustellen und jede einzelne derselben nach weiter unten angegebenen Gesichtspunkten mit einer massiven, d. i. sicher aus Oel bestehenden dicken Scheibe zu vergleichen.

Sichtbarmachung sehr dünner Schichten. Um das Resultat der Oeltropfenausbreitung festzustellen, *genügte* in vielen Fällen der *bloße Blick* auf die Quecksilberoberfläche, selbst wenn man in günstiger Richtung sah, *nicht*, auch nicht einmal, um nur den *Rand* der vermutheten „Scheibe“ zu erkennen. *Ich behauchte* in diesen Fällen die Quecksilberoberfläche und erkannte hierin ein äusserst empfindliches Mittel, um Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit des Quecksilbers an verschiedenen Stellen wahrzunehmen. Ich behauchte zuerst vorsichtig und nur ganz kleine Flecke, wenn ich nur den *Rand* der Schicht sehen wollte, weil ein *starkes* Behauchen ein *merkliches Verschieben* des Randes (ca. 2—5 mm manchmal) verursachen konnte, während schwaches Behauchen nur eine ganz kleine Verschiebung hervorrief, wie man aus der nicht momentan, sondern erst allmählich eintretenden Verzerrung des Randes mit Sicherheit constatiren konnte. War der Durchmesser festgestellt, so wurde, falls die Veränderung des Schichtbildes nicht mit blossem Auge verfolgbar war, die *ganze Scheibe* an

vielen Stellen nach Thunlichkeit gleichmässig stark behaucht: es trat dann dem Beobachter in der Regel zuerst der *Anblick* entgegen, wie ihn auch eine *massive Oelscheibe*, etwa eine Oeloberfläche oder ein dicker auf Quecksilber schwimmender Tropfen darbietet; nach einiger Zeit aber zerriss die „Scheibe“ in verschiedene Figuren¹⁾; meistens treten hier *nacheinander*, ohne dass der Scheibenrand sich dabei im mindesten verschiebt, die verschiedenen Bilder auf, wie sie in der Oberbeck'schen Arbeit (siehe oben) angedeutet sind, und zwar speciell die Bilder *c*, *d*, *e* und *f*.

Zur Prüfung des Punktes brachte ich öfters während der Versuche ganz dicke Oelscheiben und Oeltropfen auf die Quecksilberfläche und prägte deren Aussehen, dessen Merkmal vollständige Glätte und reiner Glanz ist — selbst nach Behauchen —, während an den ölfreien Quecksilberstellen sich nach Behauchen ein Dunstbeschlag mit grieslichem, mattem Aussehen — wie bei schwitzenden Fenstern — bildet, meinem Gedächtnisse ein und urtheilte dann, ob eine gerade zu prüfende *sehr dünne Oelscheibe* auch den *vollständig gleichen Anblick*, wie eine *massive* bot. Ferner achtete ich stets darauf, ob *dünnere Scheiben* in derselben Weise *zerfielen* wie dickere, d. h. ob die auftretenden Zerreißfiguren ähnliche Umgestaltungen zeigten.

Darauf dass die Scheiben als *gleichmässig dick* — Punkt b) — angesehen werden dürfen, schloss ich, solange sie mit blossem Auge sichtbar waren, aus der bei bereits erfolgter genügender Verdünnung auftretenden Gleichmässigkeit der Farbe der ganzen Scheibe, aus der Gleichartigkeit der Reflexion an verschiedenen Stellen und ferner, nachdem die Scheibe zerfallen war, was nach längerem Stehen der ausgebildeten Scheibe eintrat, aus dem gleichmässigen Zerfall und dem Auftreten genau gleicher Zerreißfiguren an den verschiedensten Stellen. War die Scheibe nicht mit blossem Auge mehr sichtbar, so blieb nichts anderes zu thun, als zu prüfen, ob möglichst gleichmässiges *Behauchen* an allen Stellen die gleiche Veränderung hervorrief.

Dafür, dass die Scheiben nicht das Endbild einer *vorher zerrissenen* — Punkt c) — boten, glaubte ich vollständige Sicher-

1) C. G. Marangoni, Pogg. Ann. 143. p. 353. 1871; O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 260. Fig. 113, c. i. Leipzig 1888.

heit, abgesehen von der Beweiskraft, der Kriterien für Punkt a) und b) dann zu haben, wenn *der Rand* der Scheibe *vollständig scharf, deutlich und zusammenhängend war*, und wenn ausserdem das Innengebiet einer Scheibe und der ausserhalb liegende Theil der Quecksilberoberfläche in unzweideutiger Weise ein durchaus *verschiedenes Aussehen* boten; in fast allen Fällen blieb dieser Unterschied auch nach dem Behauchen und nach dem Zerfall der Scheibe unzweideutig bestehen: im Aussengebiet verschwand der Hauchbeschlag wieder so vollständig, dass die Quecksilberoberfläche gut spiegelte und rein erschien, während im Innengebiet die Zerreißfiguren „Fleckchen“ und „Tröpfchen“ blieben.

Man sieht, die Kriterien sind etwas subjectiv; allein es ist das subjective Urtheil in allen Fällen ein durchaus bestimmtes, unmittelbar sich aufdrängendes gewesen, und die Zahl der Versuche ist beträchtlich.

5. *Verlauf eines ganzen Versuches.* Nach sorgfältiger Reinigung der Ausbreitungsschale und Einlegung der Ablesescala lässt man aus der Flasche *K* eine den Boden vollständig bedeckende Schicht Quecksilber einlaufen. Währenddessen wird das *Glasfädchen* durch Eintauchen in die Ausbreitungsflüssigkeit mit einem kleinen Tröpfchen versehen und an eine Bunge'sche Waage gehängt. Während der Ausführung der ersten Wägung — Dauer ca. 4—10 Min. — bleibt die mit Quecksilber beschickte und für den Ausbreitungsversuch vorbereitete Schale, mit einem in der Mitte durchbohrten Glasdeckel *G* und einem Schutzgläschen *H* (vgl. Fig.) bedeckt, ruhig stehen, damit die Quecksilberoberfläche zur Ruhe kommt, was für das Gelingen einer *gut kreisförmigen* Ausbreitung unerlässlich ist. Nach Beendigung der ersten Wägung wird durch das Loch im Glasdeckel und *M* in der Scala *S* hindurch der auszubreitende Flüssigkeitstropfen auf die Quecksilberoberfläche aufgetupft; in verschiedenen Fällen wurde behufs leichterer Verfolgbarkeit des Ausbreitungsvorganges der Glasdeckel ganz weggenommen. Vom Momente der beginnenden Ausbreitung an wird die ganze Aufmerksamkeit — das Glasfädchen halte ich dabei mit Pincette in der Hand, genügend fern vom Körper, um es gegen Behauchen zu schützen — auf die Entstehung der Scheibe gerichtet. Bei späteren Versuchen wurden mit Hülfe des Marey'schen

Tambours¹⁾ die Entstehungszeiten der einzelnen Kreise genauer gemessen, indem auf einer rotirenden berussten Trommel in den Momenten Beobachtungsmarken aufgerissen wurden, wo die Ausbreitungsscheibe den Radius 20, 40, 60, 80 . . . mm erreichte; diese Radien sind auf der Glasscala *S* dadurch ausgezeichnet, dass die ihnen entsprechenden Scalentheile mit *rother* Tinte ausgefüllt sind.

Ist die Scheibe fertig, d. h. hat sie ihren grössten Durchmesser erreicht, der dann weiter constant bestehen bleibt, so wird das Glasfädchen in die Waage zurückgebracht. Vor Ausführung der zweiten Wägung wird ein kurzes *Protocoll über die Scheibe* aufgenommen — cf. oben b) d), — und dann zum Schluss die zweite Wägung und Bestimmung der Quecksilbertemperatur, welche in der Regel der Zimmertemperatur gleich war, und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft mittels controlirten Haarygrometers vorgenommen. Die Dauer eines Versuches (excl. Reinigung) war — theils absichtlich, theils unabsichtlich — verschieden und schwankte zwischen 20 Minuten und zwei Stunden.

6. *Genauigkeit der Bestimmungen.* Die *Dichten* μ wurden mittels der Mohr'schen Waage für verschiedene Temperaturen auf die dritte Decimale genau bestimmt und auf Wasser von 4° C. umgerechnet.

Die *Wägungen* erfolgten auf einer Bunge'schen Waage mit mikroskopischer Ablesung²⁾, welche es ermöglichte noch 0,02 Scalentheile, deren jeder einem Gewichte von 0,25 mg entsprach, zu schätzen. Die Wägungsergebnisse dürfen indess nur auf $\pm 0,01$ mg genau angesehen werden, da Abnahme des mit Oeltropfen versehenen Glasfädchens von der Waage, Transport zur Ausbreitungsschale und Zurückbringung in die Waage Aenderungen im Gewicht bis zu $\pm 0,01$ mg hervorrufen konnten, wie ein Versuch zeigte.

Dass das verwendete Olivenöl und Rüböl nicht flüchtig

1) Prager medic. Wochenschrift 1879 unter dem Namen „*Verbesserter Rothe'scher Polygraph*“ genau beschrieben von Prof. Knoll; eine zugänglichere Literaturnotiz konnte ich trotz längerer Bemühung nicht finden; in physiologischen Zeitschriften ist der *sehr bequeme* kleine Apparat wohl bekannt, in physikalischen jedoch fand ich ihn nirgends beschrieben.

2) Paul Bunge, Zeitschr. für Instrumentenk. 14. p. 181—182. 1894.

und nicht leicht oxydirbar war, wurde wie bei Sohncke (l.c.) constatirt. Für *Glycerin* und *Schwefelsäure* (siehe später) konnten solche Lösungen in Wasser ermittelt werden, welche keine Gewichtsveränderung in Luft von bestimmtem Temperatur- und Feuchtigkeitszustand erlitten.

Die Ermittlung des Scheibenhalmessers konnte mit Leichtigkeit mit 1 mm Fehler erfolgen, indem jede der gemessenen Scheiben längere Zeit sich constant erhielt und indem für die Ablesung die Spiegelung der Quecksilberfläche nutzbar gemacht werden konnte.

Der Fehler in den für die Dicke d der Häutchen erhaltenen Zahlen ergibt sich daher aus:

$$d = \frac{m}{\mu \cdot r^2 \pi}$$

zu

$$\Delta d = \pm \Delta m \frac{1}{\mu r^2 \pi} \mp 2 \Delta r \frac{m}{\mu r^3 \pi} \mp \Delta \mu \frac{m}{r^2 \pi \mu^2}$$

das ist $= \pm 0,6 \mu \mu$, falls man

$$r = 100 \text{ mm}$$

$$\mu = 0,900 \left[\frac{\text{mg}}{\text{mm}^2} \right]$$

$$m = 0,30 \text{ mgr}$$

nimmt, wie es den durchschnittlichen Verhältnissen entspricht, und falls man den ungünstigsten Fall wählt. Eine genauere Kenntniss des Fehlers hat keine Bedeutung für den Zweck der vorliegenden Arbeit.

7. Ich habe im ganzen nahe 180 Versuche ausgeführt und zwar mit Rüböl, Olivenöl, Glycerin-Wasserlösung und verdünnter Schwefelsäure. In meiner Dissertation habe ich alle einzelnen Versuche tabellarisch zusammengestellt. Hier sollen wenigstens einige typische Fälle mitgetheilt werden. Die beobachteten Dicken variirten für

Rüböl	von 0,5— 70 $\mu\mu$ (60 Versuche)
Olivenöl	„ 1,9—278 (60 „)
Glycerin-Wasserlösung	„ 2,5—420 (20 „)
Verdünnte Schwefelsäure	„ 0,2— 11 (10 „)

Ein * bei d in den folgenden Tabellen bedeutet, dass der betreffende Durchmesser mit Zuhülfenahme des *Hauches* festgestellt ist, fetter Druck der Zahl, dass die Ausbreitung in der kleinen Schale vorgenommen wurde.

a) Rüböl.

Lfd. Nr.	Verz.-Nr.	φ°	r mm	m mg	d μm	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall	Bemerkungen
1	35	17,0	80	0,036	1,9*	—	—	Ausbreitung nicht verfolgbar; behaucht: scharfer Rand; scharfer Unterschied zwischen innen und aussen; nicht sehr gleichförmig, aber sicher keine centrifugale, radiale Beschleunigung; nach Behauchen keine deutlichen Flecken.
2	57	15,5	117	0,18	4,6*	65°	—	Ausbreitung nicht genauer verfolgbar; behaucht: Kreis gut, massiv, gleichförmig, scharf begrenzt; später Zerfall in winzige Tröpfchen.
3	54	15,4	117	0,22	5,6	50	—	Ausbreitung nicht genauer verfolgbar; Rand sichtbar u. scharf; Kreis gut, stabil; nach Behauchen Zerfall in winzige Flecken und Tröpfchen. Radiales Zerstreuen ausgeschlossen.
4	50	15	92	0,16	6,7	$\begin{cases} r = 0 & 0^\circ \\ r = 26 & 4 \\ r = 80 & 8 \\ r = 92 & 23 \end{cases}$	—	Ausbreitung seitlich verfolgt; Kreis gut, farblos, scharf begrenzt; zerreißt von selbst in Fetzen.
5	8	20	58	0,07	7,3*	—	—	Langsame Ausbreitung der Scheibe an zurückweichenden Papierfaserchen erkannt, behaucht: schöner gleichmäßiger Zerfall.
6	37	17	95	0,26	10,1*	90°	—	Kein Zerreißen bemerkt; nach Behauchen sieht man deutlich den Kreis, später im Innengebiet die einzelnen Tröpfchen und Fetzen sichtbar, aber dünn.
7	27	17,5	78	0,201	10,6	225	—	Kein Zerreißen bemerkt; nach Behauchen hat man den Eindruck, die Scheibe sei sehr gleichförmig und an sehr viel Stellen zerrißen.
8	49	14	86,5	0,323	15,08	$\begin{cases} r = 0 & 0^\circ \\ r = 18 & 2 \\ r = 78 & 16 \\ r = 86 & 43 \\ r = 86,5 & 81 \end{cases}$	—	Wie zu 3, aber nicht behaucht.
9	25	16,3	96	0,43	16,4	—	$\begin{cases} \text{Rand } 45^\circ \text{ zerr.} \\ \text{Inn. } 60 \quad \text{,,} \end{cases}$	Wie zu 3.
10	48	14	85	0,59	28,5	$\begin{cases} r = 0 & 0 \\ r = 20 & 4 \\ r = 85 & 52 \end{cases}$	—	Farblos, Kreis gut, zu dick; größere Tröpfchenreste.
11	10	18,5	41	0,33	68,9	—	—	Scheibe sehr langsam entstanden; am Schlusse noch farbig, bräunlich violett; Kreisform sehr gut.

b) Olivenöl.

Lfd. Nr.	Vgrs.-Nr.	t^0	r zur angegebenen Zeit (sec)						Zeitpunkt des deutlichen Zerfalles (Zeitanfang $r = 0$)	r mm	m mg	d $\mu\mu$	Bemerkungen
			Zeitanfang: Moment $r = 0$										
			$r = 20$	40	60	80	100	schl. r					
1	104	15	1*	2*	—	—	—	—	{ 10 Min. gewartet }	135	0,12	2,3*	Mit blossen Auge nichts constatarbar; an ein paar Stellen behaut: Rand sehr deutlich; Unterschied zwischen Innen- und Aussengebiet sehr deutlich; auch nach öfterem Behauchen an einer kleinen Stelle keine deutlichen Reste; aber das Hauchbild giebt stets deutlichen Unterschied zwischen innen und aussen. Nach 30 Min. noch keine deutlichen Zerreisfiguren.
2	122	17,2	—	—	—	—	—	—	{ Nicht verfolgbar }	147	0,19	3,0	Auf der reinen Quecksilberfläche tanzt Komper; auf der bedeckten nicht mehr, weder ausserhalb noch innerhalb der Scheibe; an der „Schmutzgrenze“ ist der Rand erkenntlich und ohne Behauchen der Durchmesser feststellbar. Nur einige ganz kleine Stellen behaut; Eindruck einer homogenen, massiven Oelscheibe. Innen- und Aussengebiet scharf verschieden.
3	106	15	1	2	—	—	—	—	{ vgl. Be- merkungen }	132	0,37	7,4	Nach 6 Min. Rand sichtbar; nach 8 Min. zerreisst eine Partie. Nach 9 Min. 6 sec Oelfetschen deutlich, ganz winzig und flaumig; sie bilden ein ganz dichtes Netz; nach 14 Min. grössere Netzmaschinen; die Maschenflächen sind farbige Oelflächen. Später einzelne Punkte.

Ausbreitung geht rasch vor sich; eine Schicht eilt voran; 2 Min. nach Be-

144 0,85 14,3

3*

4 70 18

4	70	18	—	—	—	—	—	—	3°	—	144	0,85	14,3	{ Ausbreitung geht rasch vor sich; eine Schicht tritt voraus; 2 Min. nach Behauchen zerrissen; zu dick.
5	123	?	1	1,5	2,6°	5,4°	—	—	—	—	97	0,39	14,4	{ Auf der Fläche einer Scheibe von 3,0 μ entstanden; in der Zwischenzeit war die Fläche mit Glasdeckel geschützt; Rand ohne Behauchen nicht ganz deutlich; nach Behauchen scharf; Scheibe nur ganz wenig am Rande behaucht; massiv.
6	117	16,3	1	1,7	3,0	{ $r=90$ 7,2 4,5° }	11,7°	21,7	42°	bemerkt	113	0,56	15,2	{ Nach 42 sec Zerfall in flaumige Fetzen; 3 Min. 52 sec Netzwerk und noch etwas Flaum.
7	95	14	1	2,5	3,5	5,5	9,5	—	—	40—50°	111	0,64	18,1	{ Scheibe gut, gleichförmig, kreisrund, scharf begrenzt wie alle.
8	115	16,5	1,5	2	3	4,5	6,5	—	—	27°	115	1,28	33,7	{ Wie zu Nr. 7, etwas bräunlich gefärbt; Zerfall: erst Lücklein, dann Netz, dann Punkte.
9	84	15	1	2	3	3,5	8	20	—	—	108	1,35	40,2	{ Wie zu Nr. 7, schwach bräunlich-bläulich.
10	127	17,3	1,7	2,7	3,7	—	—	6,7	7°	—	76	1,39	83,6	{ Auf einer Scheibe von 48 μ entstanden; Scheibe gefärbt, bläulich, gleichförmig.
11	119	16	3	4,5	{ $r=58$ 7,5° }	—	—	10,5	10,5°	—	61	1,23	115,0	{ Auf einer Scheibe von 23,8 μ entstanden; Scheibe entwickelt sich langsam, schiesst dann etwas rascher vor, wird wieder langsam und reißt. Nach dem Zerreissen noch ein klein wenig Ausdehnung.

c) Glycerin-Wasserlösung.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	θ	Feucht. f. %	r zur angegebenen Zeit. Zeitranfang $r = 0$ 0 sec.					Zeitpunkt des Zerfalles	r mm	m mg	d μ	Bemerkungen
				$r = 20$	40	60	80	schl.					
1	142	19°	420/0	1,5°	3°	4,5°	—	—	—	145	0,43	5,4*	Scheibe gelungen; Rand ausserst scharf; Scheibe <i>bekaut</i> ; massiv. Matte Scheibchen vorhanden. <i>Kampfer</i> taugt auf der reinen Fläche, <i>auch auf der belegten</i> , im Innern nicht viel anders als im Aussengebiet.
2	145	20	45	1	2	—	—	—	—	137	0,46	6,3*	Scheibe gut; ein <i>Theil</i> wird <i>be- kaut</i> und <i>zerfällt</i> , ein anderer <i>Theil</i> lässt auch nach 10 Min. noch nichts erkennen. Matte Kreischen vorhanden.
3	138	22	40	1,5	3	4	—	—	1 m 17°	130	1,23	22,2	Zerreißen in <i>kleine Löcher</i> , welche später matte Kreischen werden. Scheibe gelungen.
4	140	20	40	—	—	—	—	2°	—	41	0,79	178	Ausbreitung erfolgt rasch; Scheibe reißt von selbst, Ausbreitung nicht ganz homogen, trotzdem die Quecksilberfläche rein ge- wesen zu sein scheint.

d) Verdünnte Schwefelsäure.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t°	Feucht. %	r mm	m mg	d μ	Bemerkungen
1	160	14,4	45,0%	156	0,02	0,2*	{ Ausbreitung mit bloßem Auge nicht verfolgbar, nach 7 Min. <i>behaucht</i> : Innerhalb des scharfen, zusammenhängenden Randes ist die Scheibe blank und gleichförmig, ganz ähnliches Bild wie bei einer Oelscheibe. Nach öfterem Behauchen Fleckchen im Innengebiet. Der Tropfen hing über Nacht an der Waage.
2	161	17	64	156	$\begin{cases} m > 0,25 \\ d m < 0,02 \end{cases}$	2,3*	{ Wie zu Nr. 1. <i>Kampfer tanzt</i> auf der <i>unbedeckten</i> Quecksilberfläche lebhaft, auf der bedeckten <i>nicht mehr</i> . Nach Behauchen zunächst sehr viele nadelstichfeine Löchlein, die ein mattes Bild bei Behauchen geben.
3	162	17	64	156	$\begin{cases} m > 0,25 \\ d m < 0,02 \end{cases}$	2,3*	{ Nur am Rand ganz wenig behaucht; Bild, soweit es hierbei constatirbar ist, wie bei Nr. 2; auf dieser Fläche breitet sich ein <i>weiterer</i> Tropfen <i>nicht mehr</i> aus.
4	165	17	65	156	$\begin{cases} m > 0,30 \\ d m < 0,02 \end{cases}$	2,9*	{ Ausbreitung langsam, wie bei Olivenöltropfen; wie zu Nr. 3; auf der Fläche breitet sich ein weiterer Tropfen an <i>nicht behauchten</i> Stellen nur mehr ganz <i>wenig</i> , an <i>behauchten</i> Stellen <i>mehr</i> aus.
5	166	17	65	150	$m > 0,49$	4,9*	{ Scheibe gut beim Entstehen verfolgbar bis zu einem Kreisradius von 130 mm (farbloser Kreis); ganze Ausbreitungsdauer sicher 8 sec; sonst wie zu Nr. 3.
6	159	15,4	48	156	$\begin{cases} m > 1,15 \\ d m < 0,05 \end{cases}$	11	{ Bild wie immer nach Behauchen; gute <i>Scheibe</i> ; Hauchbild der Scheibe sieht genau so aus wie das eines linsenförmigen Tropfens. Zerfall in Tröpfchen.

b) Olivenöl (vgl. Tabelle p. 430 u. 431).

Die Ausbreitungsversuche mit *Olivenöl* wurden später ausgeführt als jene mit *Rüböl*; ein wesentlicher Unterschied im Ausbreitungsverlauf zwischen beiden ist nicht bemerkbar gewesen; ich stellte letzteren für *Olivenöl* zahlenmässig fest, indem ich mit dem Marey'schen Tambour¹⁾ auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ sec genau die Zeit bestimmte, welche der Oeltropfen braucht, um zu einem Kreis von 20, 40, 60, 80 . . mm Radius sich auszubilden; ferner breitete ich öfters *Olivenöltropfen auf bereits einmal durch einen Ausbreitungsversuch benutzter Fläche* oder auf bereits *mehrmals* benutzter Fläche aus, um zu sehen²⁾, ob hier noch eine Ausbreitung stattfinden könne, und zweitens erhielt ich dabei *dickere* Häute, deren *Zerfall* ich genauer sehen wollte; dieser Zerfall³⁾ ging stets so vor sich, dass zuerst kleine runde Löchlein entstanden, dann die Zerreißfiguren (l. c. Lehmann) sich ausbildeten und schliesslich diese wieder zu Tröpfchen sich umformten. Beim Zerfall *dünnere* Scheiben war das erste, was ich wahrnahm, die Zerreißfiguren, allein ich glaube, dass die von mir beobachteten *dünnen* Scheiben genau so zerfielen wie die dickeren; das erste Stadium des Zerfalles, das Eintreten von winzigen Löchern, war nur noch nicht sichtbar.

Die *Ausbreitungsschale* war für alle Versuche dieselbe und hatte 310 mm Durchmesser.

c) Glycerin-Wasserlösung (vgl. Tabelle p. 432).

Unter Zugrundelegung der Gewichtsvermehrung, welche ein kleiner, ca. 1 mgr schwerer Tropfen reinen Glycerins (Dichte = 1,252 bei 16° C.) in Luft von 20° C. und 40% Proc. Feuchtigkeit³⁾ im Laufe eines Tages erfuhr, wurde eine Mischung aus 100 g genannten Glycerins und 10 g destillirten Wassers hergestellt, welche die Eigenschaft besass, dass ein aus ihr entnommener Tropfen für den genannten Luftzustand mehrere Stunden lang sein Gewicht nicht änderte.

1) Vgl. p. 427.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 72. 1870.

3) C. G. Marangoni, Pogg. Ann. 143. p. 353. 1871.

Mit dieser Glycerinflüssigkeit gelang die Ausbreitung ausserordentlich schwer und nur dann, wenn die Quecksilberfläche so rein war, dass Kampfer auf ihr die allerlebhaftesten Bewegungen zeigte.¹⁾ Brachte man auf die bereits mit einer Scheibe bedeckte Quecksilberfläche einen zweiten Tropfen, so breitete sich dieser *nicht* mehr aus, sondern nahm nur linsenförmige Gestalt an.

Dünne, aus dieser Glycerinlösung hergestellte *Scheiben* zeigten eine *merkwürdige* Eigenschaft: es treten nämlich innerhalb der scharf begrenzten und massiv zu sein scheinenden Scheiben bei Behauchung ganz kleine *matte Kreischen* von 1—2 mm Durchmesser auf, welche mit Löchern, die beim Zerfall einer Scheibe auftreten, sicher nicht zu vergleichen sind und in unserem Falle eine Nebenerscheinung bilden.²⁾

Ich konnte nicht alle Glycerinausbreitungen in Luft von 20° C. und 40 Proc. Feuchtigkeit ausführen und deswegen sind diese Versuche weniger genau als die unter a) und b) aufgeführten.

Ich suchte durch *rasches* Arbeiten gegen diese *Fehlerquelle* anzukämpfen und zog die Gewichtsänderung des *Tropfens* in Luft, wo nöthig, in Rechnung; sie betrug nie mehr als 0,02 mg während 10 Minuten; wie die Fehlerquelle während der Ausbreitung mitspielt, bleibt eine offene Frage.

Verdünnte Schwefelsäure (vgl. Tabelle p. 493).

Eine weitere, chemisch einfache Ausbreitungssubstanz bildete eine Mischung von 100 g reiner Schwefelsäure (Dichte = 1,837 bei 17° C.) und 42,5 g destillirten Wassers.

Die *Dichte dieser Mischung* betrug:

$$\text{Für } t = 16^\circ \quad \mu = 1,407$$

$$t = 20^\circ \quad \mu = 1,403$$

In die Rechnung wurde $\mu = 1,4$ eingeführt.

Ein Tropfen der Mischung zeigte wiederum in Luft von 20° C. und 40 Proc. Feuchtigkeit längere Zeit hindurch keine Veränderung. Die Schwefelsäuretropfen sind noch empfindlicher in der Wasseraufnahme oder Wasseraufgabe an die Um-

1) W. Röntgen, Wied. Ann. **46**. p. 157. 1892.

2) Bei Ausbreitung *reinen* Glycerins konnte ich solche Scheibchen *nicht* sehen, nur bei wässerigen Lösungen.

gebung, und gerade für sie war der Feuchtigkeitsgehalt der Luft sehr oft zu gross. (In der Tabelle ist der Feuchtigkeitsgehalt jeweils in der vierten Columnne angegeben.) Die für *d* mitgetheilten Zahlen sind also noch etwas ungenauer als die für Glycerinwasserlösung. Die mit Schwefelsäure hergestellten Scheiben hatten ganz zweifellos ein solches Aussehen, dass man auf das Vorhandensein von „Häutchen“ schliessen durfte. Alle Tropfen breiteten sich ziemlich rasch aus und zwar alle bis an den Rand der Schale.

Die Quecksilberfläche musste wieder so rein sein, dass Kampfer lebhaft tanzte, wenn die Ausbreitung gelingen sollte. Auf der bedeckten Fläche tanzte Kampfer nicht mehr. Die *Ausbreitung eines zweiten Tropfens, auf bereits bedeckter unbehauchter Fläche* gelang so wenig, wie bei Glycerin.

Die Ausbreitungsschale hatte stets einen Durchmesser von 310 mm.

Mit Seifenlösung habe ich zwar ein paar Versuche angestellt, allein ich theile sie hier nicht mit, weil die von allen Beobachtern benutzte Plateau'sche Liquide glycerique eine viel zu starke Verdunstung zeigt, als dass auf sie die vorliegende Methode ohne besondere Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf Feuchtigkeits- und Temperaturzustand der umgebenden Luft angewandt werden könnte. Die Terquem'sche Lösung war noch weniger verwendbar.

Resultate der Versuche.

Die angeführten Versuche berechtigen zu behaupten:

a) Breitet man *Rüböl, Olivenöl, verdünnte Schwefelsäure und Glycerin-Wasserlösung* auf reinem *Quecksilber* aus, so tritt *niemals* während der Ausbreitung ein solcher Zerfall des Flüssigkeits-häutchens ein, wie er von Sohncke bei *Ausbreitung von Rüböl und Olivenöl auf reinem Wasser* für eine Oelschichtdicke von ca. $100\ \mu$ beobachtet wurde.

b) Es können durch Ausbreitung *auf Quecksilber* aus den genannten Substanzen *gleichmässige zusammenhängende Häutchen* gebildet werden, deren

Dicke sicher kleiner ist als $5 \cdot 10^{-6}$ mm,
wahrscheinlich sogar

für Rüböl	noch kleiner ist als	3 μ
„ Glycerinwasserlösung	„ „ „	2 μ
„ verdünnte Schwefelsäure	„ „ „	1 μ

c) Die auf Quecksilber erhaltenen Häutchen *zerfallen alle* früher oder später *nach vollendeter Ausbildung* und zwar in ganz *ähnlicher* Weise, gleichviel, ob die Häutchen nur 2 μ dick sind oder Dickenwerthe besitzen, welche zwischen 2 μ und 200 μ liegen; nur ist das Zeitintervall verschieden, das zwischen dem Moment der vollendeten Ausbildung und dem des beginnenden Zerfalles liegt.

III. Folgerungen.

Unsere ursprüngliche Meinung hat sich also *nicht* bestätigt. Ich habe vielmehr im Laufe der Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen, dass die Zahlen Sohncke's einerseits und jene von Rayleigh, Oberbeck und Röntgen andererseits *beide zu Recht bestehen und nur eine vollständig verschiedene Bedeutung* haben, wie ich im Folgenden auseinandersetzen will:

1. Die Thatsache, dass Sohncke'sche Scheiben sich beim Zerfall in *Tröpfchen* auflösen, *welche sich nicht mehr ausbreiten*, ist ein Beweis dafür, dass diese Tröpfchen nicht mehr auf *reiner Wasserfläche* fortschiessen, dass somit also die Sohncke'schen Scheiben *nicht an reines Wasser* grenzen, sondern an Wasser, welches mit einer Oelschicht oder öligen Wasserschicht bedeckt ist. Diese Oberflächenschicht kann nur entstanden sein, indem von dem *Ausbreitungströpfchen* in *nicht sichtbarer* Weise Oel ins Wasser geräth, und zwar muss dieses Oel *bereits früher* an eine bestimmte Stelle der Wasseroberfläche gelangt sein, als der *Rand* der Sohncke'schen Scheibe, d. h. es muss eine sehr dünne, unsichtbare Schicht Oel-Wasser der sichtbaren Scheibe vorausseilen¹⁾; eine solche *vorausseilende Schicht* ist gar nicht so überraschend, wenn man sich den *Ausbreitungsvorgang* genau überlegt: in dem Moment nämlich, wo ein Oeltropfen auf die Wasseroberfläche auftritt, beginnt die anstossende *reine Wasseroberfläche* sich mit rapider Geschwindigkeit zurückzuziehen

1) Dem Wesen nach ist eine solche „vorausseilende Schicht“ schon von G. Quincke beschrieben: Pogg. Ann. 139. p. 76. 1870; Wied. Ann. 2. p. 177 f. 1877; Wied. Ann. 35. p. 598. 1888. Vgl. ferner hierzu und für das Folgende A. Oberbeck, Wied. Ann. 49. p. 371. 1893.

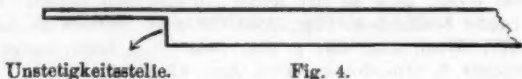
und reisst dabei natürlich von dem Oel zunächst die stark am Wasser *adhärirende Schicht* mit sich fort, welche die „*voraus-eilende Schicht*“ bildet; das über der an Wasser adhärirenden Schicht liegende Oel wird nur durch die geringere *Cohäsionskraft* des Oeles veranlasst, der vorauseilenden Schicht zu folgen, und bildet die „Sohncke'sche Scheibe“. Die *Zer-reissungsdicke* der Sohncke'schen Scheibe entspricht irgend einem — vielleicht ist es gar kein sehr eng bestimmter Werth¹⁾ — jener *Dickenwerthe*, welche analog bei Seifenblasen die sprunghafte Vermittelung zwischen dem schwarzen Theil und den direct anstossenden gefärbten Partien (vgl. oben) bilden und welche nach A. W. Rücker²⁾ wirklich mit der *molecularen Wirkungssphäre der Cohäsionskräfte* in directem Zusammenhange stehen. Denkt man sich nach Oberbeck (l. c. p. 372) eine Art Gleichgewichtszustand zwischen dünnen — ich will hier sagen „der vorauseilenden“ — und dicken Schichten — der Sohncke'schen, so steht man damit in *voll-ständiger Analogie* mit den *Verhältnissen bei Seifenblasen* für welche von Reinold und Rücker ein solcher Gleichgewichts-zustand bereits experimentell bewiesen ist.³⁾

Der Einfluss der *Schalengrösse* auf die Raschheit des Ausbreitungsverlaufes bei Sohncke ist durch die Annahme unserer „voraus-eilenden Schicht“ ebenfalls sofort erklärlich, indem die Oeltropfenmasse von dem Momente an, wo die vorauseilende Schicht den Rand der Schale erreicht hat, bloss noch in der bereits begonnenen Bewegung beharrend, und nicht mehr unter

1) Es würde *hierfür* die grosse Abweichung der Einzelwerthe in Sohncke's Versuchen sprechen.

2) A. W. Rücker (l. c.) On the Range of Molecular Forces p. 239. 240 und Tabelle p. 262: „96—45 $\mu\mu$ range of unstable thickness begins“.

3) Dasselbst: „it is a result of ordinary observation, that in a thinning film there is a range of *unstable* thickness, which is always missing between the black and coloured parts...“ p. 239 und weiter oben: „Equilibrium is possible between two parts“... nämlich eben zwischen diesen schwarzen und gefärbten Theilen. Nature (l. c.) p. 332 ist der Querschnitt eines Häutchens (vgl. hier Fig. 4) direct so gezeichnet:



dem Einfluss der Zugkraft der vorausseilenden Schicht sich weiter verbreitet.

2. Ist die Wasseroberfläche genügend gross, so wird der ganze Oeltropfen dazu verbraucht, eine „vorausseilende Schicht“ zu bilden; die Ausbreitungsbeschleunigung ist dabei so gross zu denken, dass die Sohncke'sche Scheibe gar nicht Zeit hat, sich zu einiger Grösse auszubilden, sondern bereits in statu nascendi wieder aufgezehrt wird.

3. Rayleigh, Oberbeck und Röntgen messen nun in ihren Versuchen die Dicke einer solchen „vorausseilenden Schicht“, sodass der oben gegen dieselben erhobene Einwand nicht aufrecht erhalten werden kann¹⁾; nur messen sie nicht genau die Dicke der hier definirten vorausseilenden Schicht — definirte als Dicke der durch Adhäsion am Wasser haftenden Oelschicht — sondern Dicken von Schichten, welche aus der hier definirten entstanden sind und welche in dieser oder jener, bei den einzelnen Autoren verschiedenen Weise Oberflächeneigenschaften des Wassers ändern.

4. Sohncke misst jene Dicke einer Oelscheibe, für welche Instabilitäten in den Oberflächen- oder Cohäsionskräften des Oeles auftreten²⁾; in Sohncke's Zahlen ist — nach meiner Ansicht — nicht berücksichtigt, dass zur Bildung der vorausseilenden Schicht eine bestimmte Menge Oel verbraucht ist, so-

1) Oberbeck's Versuch der Oelausbreitung auf dem Meere ist hierbei nicht mit gemeint.

2) Vgl. das Diagramm (hier Fig. 5) in A. W. Reinold u. A. W. Rücker's Arbeit Phil. Trans. Roy. Soc. London (2) 177. p. 627—684. 1896.

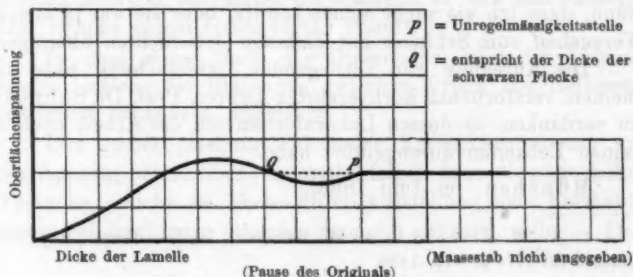


Fig. 5.

dass also die von ihm bestimmten Zerreissdicken etwas zu gross wären; indess ist diese Menge doch wohl *so klein*, dass sie gegenüber der grossen Abweichung der einzelnen Werthe untereinander gar nicht ins Gewicht fällt.

Ob die von Rayleigh und Röntgen gemessenen Oelschichten wirkliche „*Oelhäutchen*“ bildeten oder bloss die Wasseroberfläche ölig machten, bleibe dahingestellt; Oberbeck wendet mit ausgesprochener Absicht den Begriff „*Häutchen*“ *nicht* an; nach meinen Versuchen möchte ich wohl den Namen „*Häutchen*“ für *zulässig* halten, wenn Oel und Wasser so wenig mischbar wären, wie Oel und Quecksilber.

5. *Dass bei meinen Ausbreitungsversuchen* „Sohncke'sche Scheiben“ *nicht* auftraten, erkläre ich mir daraus, dass auf Quecksilber der Ausbreitungsvorgang sehr viel ruhiger und langsamer — vgl. p. 423 und Tab. p. 429 ff. — erfolgt als auf Wasser; die in der Scheibe befindlichen Theilchen gerathen deshalb bei der Ausbreitung auf Quecksilber nicht in die grosse Unordnung, wie bei der stürmischen Ausbreitung auf Wasser, und die Scheibe *überlebt daher die Unregelmässigkeitsstelle, ähnlich wie langsam gebildete Seifenlamellen* die schwarzen, scharf geränderten Flecke lange Zeit hindurch aufweisen können, während *rasch gebildete* bereits sehr bald, nachdem sie den „*stabilen*“ nöthigen Verdünnungsgrad erreicht haben, zerplatzen.¹⁾

Auf *Quecksilber* muss man eine „*vorauselende Schicht*“ ebenso annehmen, wie auf Wasser, nur ist das Verhältniss der Geschwindigkeit derselben zu der Raschheit der Bewegung der ihr nachfolgenden Oelschicht wesentlich anders als bei Wasser. Constatiren habe ich sie nicht können: entweder sie ist so dünn, dass ich sie nicht sehen konnte, oder sie war in meinen Versuchen zum Schlusse mit dickeren Oelschichten überlagert.

Die Anregung zur vorliegenden Untersuchung habe ich meinem verstorbenen hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Sohncke, zu verdanken, in dessen Laboratorium ich die Arbeit noch zu seinen Lebzeiten durchgeführt habe.

München, im Juni 1896.

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Philos. Trans. Roy.^s Soc. London (2) 177. p. 679. 1886.

(Eingegangen 2. Mai 1899.)

3. Ueber Abweichungen vom Poiseuille'schen Gesetz; von Georg Wetzstein.¹⁾

Gelegentlich einer Arbeit über innere Reibung von Lösungen, bei welcher die Methode der Strömung durch Capillaren verwendet wurde, zeigte sich zunächst bei Versuchen mit Ameisensäure, dass bei Anwendung verschiedener Drucke für den nach der Formel von Poiseuille unter Berücksichtigung des Hagenbach'schen Correctionsgliedes berechneten Coefficienten der inneren Reibung Zahlen erhalten wurden, die unter sich weit grössere Differenzen aufwiesen, als selbst relativ grosse Beobachtungsfehler bewirken konnten. Es war daher naheliegend, jene Arbeit vorläufig zu unterbrechen und die Aenderungen der so berechneten Coefficienten mit dem Drucke zum Gegenstande einer eingehenderen Untersuchung zu machen.

Die Untersuchung führte denn auch bei sämmtlichen verwendeten Substanzen zu dem Resultate, dass eine Abweichung von dem Poiseuille'schen Gesetze thatsächlich vorhanden ist, indem der berechnete Coefficient bei Anwendung höherer Drucke abnimmt, und zwar so, dass diese Abnahme für relativ niedrige Drucke ziemlich bedeutend ist, während er sich mit wachsendem Drucke einem Grenzwerte nähert.

In dem *ersten Theile* der Dissertation sind die Abhandlungen, welche die Beziehung zwischen Druck und Reibungscoefficient behandeln, angeführt.

Der *zweite Abschnitt* soll meine Versuchsanordnung und den Apparat beschreiben; im *dritten* folgen dann die angestellten Versuche, welche im *vierten* durch Aufstellung einer Formel zu einem einheitlichen Ganzen vereinigt werden sollen. Dem

1) Auszug aus der Inaug.-Diss., München 1899.

fünften Abschnitt, der eine Erklärung der beobachteten Erscheinung zu geben versucht, folgt eine Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

I. Abschnitt.

Die älteren Untersuchungen, welche die Abhängigkeit der Viscosität vom Druck behandeln, rühren von Coulomb, Poiseuille und Darcy her. Sie sind eingehend in der Dissertation behandelt; hier sei erwähnt, dass schon aus den Versuchen von Poiseuille eine Abnahme des Reibungscoefficienten mit dem Druck nachgewiesen wurde, und dass Darcy auf die Rolle von Wirbelbewegungen bei diesen Erscheinungen hingewiesen hat.

Was die neueren Arbeiten¹⁾ auf diesem Gebiete betrifft, so untersuchen sie ausschliesslich den Einfluss der Dichte auf die Viscosität und zwar nur bei verhältnissmässig grossen Dichtigkeitsänderungen.

II. Abschnitt.

Zu den besten Arbeiten, was den Grad der erreichten Genauigkeit bei den im letzten Decennium publicirten Abhandlungen über innere Reibung betrifft, zählen die beiden Untersuchungen der Herren Thorpe und Rodger.²⁾

Aus diesem Grunde schien es zweckmässig, ihre Versuchsanordnung, die im grossen und ganzen der von Poiseuille folgt, im allgemeinen beizubehalten.

Das Princip dieser bei Untersuchungen über die Viscosität allenthalben benutzten Methode ist folgendes: Ein zwischen zwei Marken abgegrenztes Flüssigkeitsvolumen, das während aller Versuche constant bleibt, passirt unter einem gewissen Druck eine Capillare von bekannten Dimensionen; Aufgabe des Beobachters ist es, die Zeit zu bestimmen, die dazu nöthig ist, ferner den Druck zu messen, unter dem die Strömung vor sich geht, und dafür Sorge zu tragen, dass letzterer, sowie die

1) E. Warburg u. von Babo, Wied. Ann. 22. p. 518. 1884; W. C. Röntgen, l. c. p. 510; J. Sachs, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1883; R. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 666. 1892.

2) T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, Phil. Trans. p. 397. 1894.

Temperatur während der Beobachtung möglichst constant bleiben.

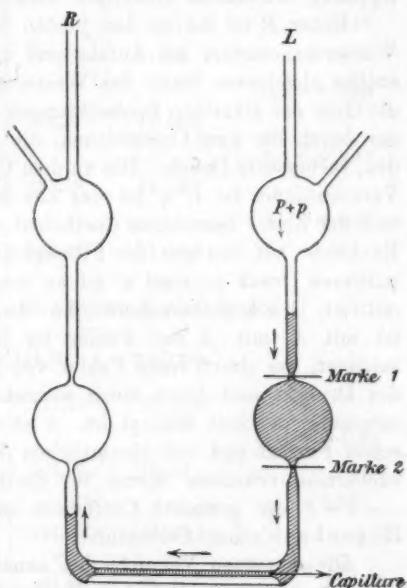
Wegen der Bestimmung des von der Flüssigkeit im Apparat herrührenden Druckes (vgl. Dissertation p. 21—26) gab ich dem „Glischrometer“ der Herren Thorpe und Rodger folgende Gestalt (vgl. auch Fig. 1):

Statt der cylindrischen Form der Schenkel gab ich dem Theil derselben, welcher dazu bestimmt ist, das verwendete Flüssigkeitsvolumen aufzunehmen, die Gestalt einer Kugel, wodurch die Differenz des anfangs und des schliesslich wirkenden Druckes auf ca. 4. ρ cm reducirt wurde, wenn ρ die Dichte ist, was den Anforderungen auch vollständig genügt, indem ja die Aenderungen, wie Abschnitt III beweist, zumal bei höheren Drucken sehr geringe sind.

Die am Apparat an den beiden Schenkeln oben angeblasenen Kugeln mit den seitlichen Ansatzröhren sollen bei Untersuchungen von Lösungen das Eingiessen der zu lösenden Substanz ermöglichen, ohne dass deshalb der Apparat aus dem Bassin

herausgenommen zu werden braucht; bei den in dieser Arbeit besprochenen Versuchen fanden dieselben keine Anwendung und waren deshalb stets geschlossen.

Ausser dieser Aenderung brachte ich noch eine andere wesentliche an, welche das Einschmelzen der Capillaren be-



(Apparat nach Thorpe und Rodger mit den nothwendigen Modificationen.)

v = arbeitendes Flüssigkeitsvolumen,
 $P + p$ = wirksamer Druck.

Fig. 1.

trifft; statt dieselbe in der Mitte des Querstückes anzuschmelzen und sie damit der immerhin sehr grossen Gefahr des Geknicktwerdens und einer Veränderung der lichten Weite beim Anschmelzen anzusetzen, liess ich sie an den Enden nach Art der Befestigung der Thermometerröhrchen anblasen.

III. Abschnitt.

Im Folgenden sind die mit dem oben beschriebenen Apparat erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt.

Unter P ist der an den beiden Schenkeln L und R eines Wassermanometers am Anfang und am Ende eines jeden Versuches abgelesene Stand des Wassermeniscus eingetragen, um die Güte der einzelnen Beobachtungen zu charakterisiren; P_0 ist der durch die zwei Correctionen, die in § 14 besprochen wurden, verbesserte Druck. Die an dem Chronographen abgelesene Versuchsdauer ist t ; η' ist der aus dem reducirten Druck P_0 und der Zeit t berechnete Coefficient der Viscosität, also ohne Rücksicht auf den von der Flüssigkeit im Apparat ausgeübten mittleren Druck p ; statt η' ist an manchen Stellen auch dieser mittlere Druck p berechnet; die Hagenbach'sche Correctur ist mit δ , mit Δ der Fehler im Reibungscoefficienten bezeichnet, der durch einen Fehler von 0,02 cm in der Ablesung des Druckes und durch einen solchen von 0,2 sec in der Bestimmung der Zeit bedingt ist. $\bar{\eta}$ ist der aus der Poiseuille'schen Formel und den sämmtlichen Versuchsdaten einer Versuchsreihe erhaltene Werth für die innere Reibung, folglich $\eta = \bar{\eta} - \delta$ der gesuchte Coefficient mit Berücksichtigung der Hagenbach'schen Correctur.

Die einzelnen Versuche bei annähernd constantem Druck sind mit kleinen lateinischen Buchstaben, die einzelnen Versuchsgruppen bei verschiedenen Drucken aber derselben Temperatur und mit derselben Substanz sind mit arabischen Ziffern bezeichnet, während die Versuchsreihen, welche durch die Verschiedenheit der untersuchten Substanzen und der angewendeten Temperaturen ausgezeichnet sind, römische Ziffern tragen. k ist die Constante des benutzten Apparates:

$$k = \frac{\pi \cdot a^3 b^3}{4 \pi (a^2 + b^2) l}.$$

I. Versuchsreihe.

Wasser, destilliert, bei 15°C . Apparat; Capillare: $a = 0,04678\text{ cm}$,
 $b = 0,03742\text{ cm}$, $l = 19,7\text{ cm}$, Volumen $v = 0,604\text{ ccm}$; $\log k = 0,99409 - 8$.

1. $P = 163,60$, $\eta = 0,011294$.

	$\begin{smallmatrix} R \\ P \\ L \end{smallmatrix}$	P_0	t	
a) ↓	190,37–26,56 190,37–26,56	} 163,64	11' 36,4''	$p_{a,b} = + 0,87$
b) ↑	190,37–26,56 190,35–26,58			
c) ↓	190,34–26,59 190,33–26,60	} 163,62	11 44	$p_{b,c} = + 0,84$
d) ↑	190,34–26,59 190,33–26,60			
e) ↓	190,33–26,60 190,35–26,58	} 163,57	11 36,2	$p_{c,d} = + 0,86$
	190,33–26,60 190,35–26,58			
	190,35–26,58 190,37–26,56	} 163,58	11 44,6	$p_{d,e} = + 0,87$
	190,35–26,58 190,37–26,56			

$\bar{\eta} = 0,011308$, $\delta = 0,000017$, $\Delta = 0,000005$.

2. $P = 121,50$, $\eta = 0,011306$.

a) ↓	168,80–47,32 168,84–47,28	} 121,40	15' 39,8''	$p_{a,b} = + 0,90$
b) ↑	168,85–47,27 168,89–47,23			
c) ↓	168,88–47,24 168,89–47,23	} 121,50	15 52	$p_{b,c} = 0,86$
d) ↑	168,88–47,24 168,89–47,23			
	168,90–47,22	} 121,53	15 37,2	$p_{c,d} = 0,90$
	168,90–47,22			
	168,90–47,22	} 121,56	15 51	
	168,90–47,22			

$\bar{\eta} = 0,011319$, $\delta = 0,000013$, $\Delta = 0,000004$.

3. $P = 48,32$, $\eta = 0,011408$.

a) ↓	131,64–83,29 131,65–83,28	} 48,31	39' 28''	$p_{a,b} = 0,90$
b) ↑	131,65–83,28 131,67–83,26			
	131,65–83,28 131,67–83,26	} 48,33	40 50,2	
	131,65–83,28 131,67–83,26			

$\bar{\eta} = 0,011413$, $\delta = 0,000005$, $\Delta = 0,000006$.

$$4. P = 24,29, \quad \eta = 0,011590.$$

	$\begin{matrix} P \\ R \quad L \end{matrix}$	P	t	
a) ↓	119,22—94,97 119,29—94,91	} 24,27	77' 54 "	$p = 0,83$
b) ↑	119,29—94,91 119,21—94,98			

$$\bar{\eta} = 0,011593, \quad \delta = 0,000003, \quad \Delta = 0,000009.$$

$$5. P = 121,70, \quad \eta = 0,011818.$$

a) ↓	168,91—47,18 168,94—47,15	}	121,63	15' 39,4''	$p_{a,b} = 0,71$ $p_{b,c} = 0,73$
b) ↑	168,95—47,15 168,98—47,12				
c) ↓	169,00—47,10 169,00—47,09	}	121,76	15 37,8	

$$\bar{\eta} = 0,011825, \quad \delta = 0,000012, \quad \Delta = 0,000004.$$

$$6. P = 159,90, \quad \eta = 0,011298.$$

a) ↑	188,50—28,33 188,50—28,33	} 159,89	12' 0,4 "	$p_{a,b} = 0,71$ $p_{b,c} = 0,75$
b) ↓	188,50—28,33 188,51—28,32			
c) ↓	188,51—28,31	159,91	12 0,6	

$$\bar{\eta} = 0,011815, \quad \delta = 0,000017, \quad \Delta = 0,000004.$$

Dass bei den Versuchsgruppen 4., 5., 6. die Werthe von p abnehmen, ist durch das Verdunsten des Wassers zu erklären, indem 4. am folgenden, 5. und 6. aber erst am übernächsten Tag beobachtet wurden.

II. Versuchsreihe.

Wasser, destilliert, bei 15° C.; Apparat II: Capillare $a = 0,06132$ cm;
 $b = 0,04599$ cm; $l = 4,6$ cm; Volumen $v = 3,88$ cm³; $\log k = 0,22491 - 7$.

1. $P = 167,76$ cm, $\eta = 0,011302$.

	$R \quad P \quad L$	P_0	t	
a) ↓	192,60–24,61 192,60–24,61	} 167,77	6' 44,6''	$p_{a,b} = 0,10$
b) ↑	192,60–24,62			
c) ↓	192,60–24,62	167,76	6 44,2	$p_{b,c} = 0,08$
d) ↑	192,60–24,62	167,76	6 44,6	$p_{c,d} = 0,08$

$$\bar{\eta} = 0,011387, \quad \delta = 0,000085, \quad \Delta = 0,000007.$$

2. $P = 116,22$ cm, $\eta = 0,011326$.

a) ↓	166,30–49,93 166,30–49,93	} 116,22	9' 43''	$p_{a,b} = 0,09$
b) ↑	166,30–49,93			
c) ↓	166,30–49,93 166,31–49,92	} 116,23	9 43,4	$p_{b,c} = 0,06$
d) ↑	166,31–49,92			
		116,24	9 43,8	$p_{c,d} = 0,06$

$$\bar{\eta} = 0,011365, \quad \delta = 0,000059, \quad \Delta = 0,000006.$$

3. $P = 76,55$ cm, $\eta = 0,011358$.

a) ↓	146,19–69,57 146,20–69,56	} 76,54	14' 47''	$p_{a,b} = 0,06$
b) ↑	146,20–69,56			
c) ↓	146,20–69,56	76,55	14 47,8	$p_{b,c} = 0,04$
d) ↑	146,20–69,56	76,55	14 46,4	$p_{c,d} = 0,04$
		76,55	14 47,4	

$$\bar{\eta} = 0,011400, \quad \delta = 0,000041, \quad \Delta = 0,000006.$$

4. $P = 46,41$ cm, $\eta = 0,011418$.

a) ↓	130,70–84,32 130,71–84,31	} 46,32	24' 30''	$p = 0,05$
b) ↑	130,72–84,31			
	130,73–84,30	46,35	24 32	

$$\bar{\eta} = 0,011441, \quad \delta = 0,000023, \quad \Delta = 0,000006.$$

$$\bar{\eta} = 0,013144, \quad \delta = 0,000054, \quad \Delta = 0,000008.$$

3. $P = 80,90 \text{ cm}$, $\eta = 0,013123$.

	$R \quad P \quad L$	P_0	t	η'
a) ↓	148,30—67,38 148,32—67,36	80,85	16' 15,2"	0,013210
b) ↑	148,32—67,36 148,36—67,32	80,91	16 6,6	0,013104
c) ↓	148,36—67,32 148,34—67,34	80,93	16 14,4	0,013213

$$\bar{\eta} = 0,013157, \quad \delta = 0,000034, \quad \Delta = 0,000008.$$

4. $P = 47,80 \text{ cm}$, $\eta = 0,013171$.

a) ↑	131,40—83,55 131,40—83,55	47,80	27' 14,8"	0,013093
b) ↓	130,89—84,07 130,92—84,05	46,80	28 16	0,013299
c) ↑	130,92—84,04 130,92—84,04	46,82	27 49,2	0,013094
d) ↓	130,91—84,05 130,90—84,06	46,79	28 15,4	0,013291

$$\bar{\eta} = 0,013192, \quad \delta = 0,000021, \quad \Delta = 0,000009.$$

5. $P = 24,70 \text{ cm}$, $\eta = 0,013331$.

a) ↑	119,49—94,80 119,50—94,79	24,67	53' 1,6"	0,013151
b) ↓	119,52—94,77 119,52—94,77	24,72	54 27,4	0,013533

$$\bar{\eta} = 0,013342, \quad \delta = 0,000011, \quad \Delta = 0,000012.$$

1) Die erste Beobachtung dieser Gruppe wurde längere Zeit vor den nachfolgenden gemacht, weshalb die Druckänderung zwischen a) und b) nicht stetig zu sein braucht.

IV. Versuchsreihe.

Aethyläther, über Natrium destilliert, bei 10°C ; Apparat: Capillare
 $a = 0,04956\text{ cm}$; $b = 0,08717\text{ cm}$; $l = 4,7\text{ cm}$; Volumen $v = 3,50\text{ cm}^3$;
 $\log k = 0,89078 - 8$.

1. $P = 102,47\text{ cm}$, $\eta = 0,002528$.

	P	P_0	t	η'
	R L			
a) ↓	159,31—56,81 159,37—56,75	} 102,41	5' 26,8"	0,002602
b) ↑	159,37—56,75 159,38—56,74			
c) ↓	159,38—56,75	102,49	5' 27,2	0,002607
d) ↑	159,36—56,76 159,38—56,74	} 102,48	5' 26,0	0,002597

$$\bar{\eta} = 0,002600, \quad \delta = 0,000072, \quad \Delta = 0,000002.$$

2. $P = 76,83\text{ cm}$, $\eta = 0,002545$.

a) ↓	146,34—69,50 146,37—69,47	} 76,80	ca. 7' 17,2"	0,002591
b) ↑	146,37—69,47 146,38—69,46		7' 13,8	
c) ↓	146,39—69,45 146,40—69,44	} 76,84	7' 16,2	0,002606
d) ↑	146,39—69,45		7' 13,6	
e) ↓	146,39—69,45	76,84	7' 16,4	0,002607

$$\bar{\eta} = 0,002599, \quad \delta = 0,000054, \quad \Delta = 0,000002.$$

3. $P = 46,10\text{ cm}$, $\eta = 0,002571$.

a) ↓	130,59—84,49 130,64—84,44	} 46,09	12' 2,8"	0,002590
b) ↓	130,65—84,43 130,63—84,45			
c) ↑	130,62—84,47 130,63—84,46	} 46,10	12' 2,2	0,002589
d) ↓	130,61—84,48 130,61—84,48			

$$\bar{\eta} = 0,002603, \quad \delta = 0,000032, \quad \Delta = 0,000002.$$

4. $P = 30,16$ cm, $\eta = 0,002589$.

	$\begin{matrix} P \\ R \quad L \end{matrix}$	P_0	t	η'
a) ↓	$\left. \begin{matrix} 122,35-92,21 \\ 122,36-92,20 \end{matrix} \right\}$	30,11	18' 44,8"	0,002633
b) ↑	$\left. \begin{matrix} 122,36-92,20 \\ 122,38-92,18 \end{matrix} \right\}$	30,14	18' 23,6	0,002586
c) ↓	$\left. \begin{matrix} 122,38-92,18 \\ 122,39-92,17 \end{matrix} \right\}$	30,18	18' 41,8	0,002633
d) ↑	$\left. \begin{matrix} 122,40-92,17 \end{matrix} \right\}$	30,20	18' 22	0,002588

 $\bar{\eta} = 0,002610$, $\delta = 0,000021$, $\Delta = 0,000002$.5. $P = 19,59$ cm, $\eta = 0,002611$.

a) ↓	$\left. \begin{matrix} 116,90-97,32 \\ 116,92-97,30 \end{matrix} \right\}$	19,58	29' 5,8"	0,002658
b) ↑	$\left. \begin{matrix} 116,92-97,30 \\ 116,92-97,30 \end{matrix} \right\}$	19,60	28' 21	0,002592
c) ↓	$\left. \begin{matrix} 116,92-97,30 \\ 116,92-97,30 \end{matrix} \right\}$	19,60	29' 5,2	0,002660
d) ↑	$\left. \begin{matrix} 116,90-97,32 \\ 116,87-97,35 \end{matrix} \right\}$	19,55	28' 33,6	0,002602

 $\bar{\eta} = 0,002624$, $\delta = 0,000013$, $\Delta = 0,000003$.

V. Versuchsreihe.

Chloroform bei 15° C; Apparat: Capillare $\alpha = 0,04956$ cm; $b = 0,03717$ cm;
 $l = 4,7$ cm; Volumen $v = 3,50$ ccm; $\log k = 0,89073-7$.1. $P = 131,45$ cm, $\eta = 0,005823$.

	$\begin{matrix} P \\ R \quad L \end{matrix}$	P_0	t	η'
a) ↓	$\left. \begin{matrix} 174,00-42,35 \\ 174,00-42,35 \end{matrix} \right\}$	131,48	9' 37,4"	0,005904
b) ↑	$\left. \begin{matrix} 174,00-42,35 \\ 173,98-42,37 \end{matrix} \right\}$	131,46	9' 37,8	0,005906
c) ↓	$\left. \begin{matrix} 173,98-42,37 \\ 173,98-42,37 \end{matrix} \right\}$	131,43	9' 38,2	0,005909
d) ↑	$\left. \begin{matrix} 173,96-42,39 \\ 173,97-42,38 \end{matrix} \right\}$	131,41	9' 37,8	0,005906

 $\bar{\eta} = 0,005906$, $\delta = 0,000082$, $\Delta = 0,00004$.

2. $P = 85,81$ cm, $\eta = 0,005849$.

	R	P	L	P_0	t	η'
a) ↓	150,50	85,20	65,22	}	14' 51,6"	0,005907
	150,51		65,21			
b) ↑	150,51	85,20	65,21	}	14 49,8	0,005895
	150,51		65,21			
c) ↓	150,57	85,36	65,18	}	14 50	0,005907
	150,64		65,14			
d) ↑	150,65	85,46	65,14	}	14 47,2	0,005895
	150,70		65,09			

$$\bar{\eta} = 0,005901, \quad \delta = 0,000052, \quad \Delta = 0,000004.$$

3. $P = 47,19$ cm, $\eta = 0,005880$.

a) ↓	131,07	47,14	83,91	}	26' 56"	0,005928
	131,11		83,87			
b) ↑	131,12	47,25	83,86	}	26 44,6	0,005895
	131,17		83,81			

$$\bar{\eta} = 0,005909, \quad \delta = 0,000029, \quad \Delta = 0,000004.$$

4. $P = 25,28$ cm, $\eta = 0,005921$.

a) ↓	119,80	25,28	94,49	}	50' 33"	0,005962
	119,82		94,47			

Für $p = 0,11$, wie es sich aus den vorhergehenden Versuchen ergibt, folgt

$$\bar{\eta} = 0,005936, \quad \delta = 0,000015, \quad \Delta = 0,00005.$$

5. $P = 75,40$ cm, $\eta = 0,005850$.

a) ↑	145,57	75,40	70,10	}	16' 47,6"	0,005907
	145,58		70,09			
b) ↓	145,57	75,39	70,09	}	16 44	0,005885
	145,56		70,10			

$$\bar{\eta} = 0,005896, \quad \delta = 0,000046, \quad \Delta = 0,00004.$$

Berechnet man für die einzelnen Versuchsgruppen die Werthe des von dem Chloroform im Apparat herrührenden Druckes, so erhält man

1. $p = -0,03$, 2. $-0,09$, 3. $-0,11$, 5. $-0,14$,
also wachsende Werthe von $-p$, wie auch aus der Verdunstung des Chloroforms nothwendig folgt.

IV. Abschnitt.

Wenn man aus den in dem III. Abschnitt citirten Versuchsergebnissen die Aenderung des berechneten Coefficienten η mit dem Druck graphisch darstellt, so sieht man, dass sich diese Abhängigkeit vom Druck näherungsweise darstellen lässt durch eine Hyperbel, welche die η -Axe einerseits und eine Parallele zur P -Axe andererseits zu Asymptoten hat; die Hyperbel ist eine gleichseitige, weil ihre Asymptoten aufeinander senkrecht stehen, und lässt sich durch die Gleichung

$$P(\eta - a) = b$$

analytisch wiedergeben, wobei a den Abstand der horizontalen Asymptote von der eigentlichen P -Axe:

$$\eta = 0$$

angiebt, oder physikalisch gesprochen, den Grenzwert repräsentirt, dem sich der Reibungscoefficient mit wachsendem Drucke nähert. Die Constante b ist abhängig von den Dimensionen des Apparates und giebt ein Maass für die Krümmung der Curven, indem aus

$$P(\eta - a) = b$$

$$\eta = \frac{b}{P} + a$$

und daraus

$$\frac{d\eta}{dP} = -\frac{b}{P^2}; \quad \frac{d^2\eta}{dP^2} = +\frac{2b}{P^3}$$

und für den Krümmungsradius

$$\varrho = \frac{\left[1 + \left(\frac{d\eta}{dP}\right)^2\right]^{3/2}}{\frac{d^2\eta}{dP^2}}$$

also

$$\varrho = \frac{P^3 \left(1 + \frac{b^2}{P^4}\right)^{3/2}}{2b}$$

folgt.

Für die Krümmung der Curven wird demnach

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{2b \cdot P^2}{(b^2 + P^4)^{3/2}}.$$

Vernachlässigt man wegen der Kleinheit von b den Ausdruck b^2 gegenüber dem relativ grossen Werth von P^2 bei den angewendeten Drucken, so ergibt sich als annäherndes Maass für die Krümmung der einzelnen Curven der Ausdruck

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{2b}{P^2}$$

also eine Proportionalität mit b für die verschiedenen Versuchsreihen, wenn man gleiche Drucke voraussetzt.

Um den Werth der Constanten a zu erhalten, bediente ich mich des nachfolgenden Näherungsverfahrens.

Ausgehend von einem Werthe a_1 , der kleiner ist als alle für die betreffende Substanz bei der Versuchstemperatur erhaltenen Reibungscoefficienten (die Hagenbach'sche Correctur bereits mit eingerechnet) und der, soweit man es aus der Zeichnung ersehen kann, die ja nur für Drucke von höchstens 180 cm Wasser noch Werthe von η angiebt, in der Nähe von $\eta = a$ liegt, setzt man

$$a = a_1 - z,$$

sodass

$$P \cdot (\eta - a_1 + z) = b$$

wird, wobei $\eta - a_1$ eine nicht zu grosse Zahl wird, mit der sich bequem rechnen lässt.

Wegen der unvermeidlichen Fehler, welche den einzelnen Versuchen anhaften, kann man nicht den einfachsten Weg einschlagen, nämlich aus zwei Versuchen z und b berechnen und dann die Uebereinstimmung der anderen Versuchsergebnisse mit den beiden zur Berechnung benutzten nachweisen; es empfiehlt sich vielmehr aus verschiedenen Paaren von Versuchen, indem man für je zwei Versuche b als gleich annimmt, die Werthe von z durch Elimination von b zu finden, den Mittelwerth zu nehmen, für diesen die Constante b aus jedem Versuch und aus dem Mittelwerth von b wiederum die z zu rechnen. Ist z_m der so gewonnene Mittelwerth, so stellt

$$\eta = a = a_1 - z_m$$

die andere Asymptote dar, und für jeden Werth P folgt ohne die geringste Schwierigkeit das zugehörige η aus der überaus einfachen Gleichung

$$\eta = \frac{b}{P} + a.$$

So gestaltet sich für die I. Versuchsreihe (vgl. auch Fig. 2), wenn man

$$a_1 = 0,011250$$

annimmt, die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse wie folgt:

1. $163,6 \quad (44 + z) \cdot 10^{-6} = b$
2. $159,9 \quad (48 + z) \cdot 10^{-6} = b$
3. $121,7 \quad (68 + z) \cdot 10^{-6} = b$
4. $121,5 \quad (56 + z) \cdot 10^{-6} = b$
5. $48,8 \quad (158 + z) \cdot 10^{-6} = b$
6. $24,8 \quad (340 + z) \cdot 10^{-6} = b$

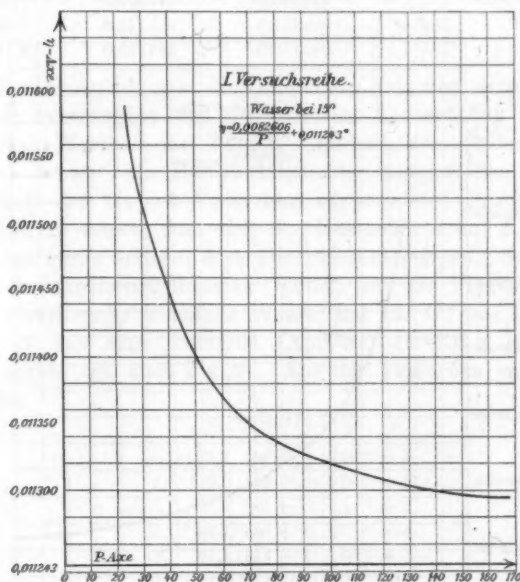


Fig. 2.

Als Mittelwerth von z erhält man:

$$z = 8,2 \cdot 10^{-6}.$$

Der Mittelwerth von b , der durch Einsetzen dieses Werthes von z in die obigen 6 Gleichungen sich ergibt, ist

$$b = 8260,6 \cdot 10^{-6}.$$

Für diesen Werth folgt als arithmetisches Mittel der Werthe von z die Zahl

$$z = 7 \cdot 10^{-6},$$

sodass die Aenderung der inneren Reibung mit dem Druck für diese Versuchsreihe dargestellt wird durch die Hyperbelgleichung:

$$\eta = \frac{0,0082606}{P} + 0,011243.$$

Um die Annäherung, mit welcher durch diese Gleichung die gewonnenen Versuchsergebnisse wiedergegeben werden, recht

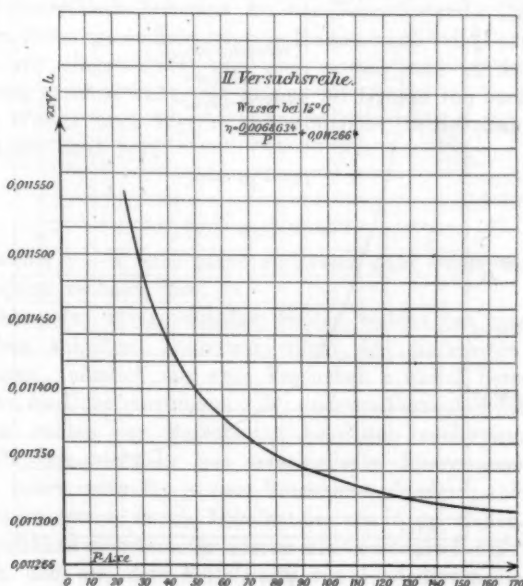


Fig. 8.

in die Augen springen zu lassen, habe ich in der folgenden Tabelle die aus der Formel sich ergebenden Werte η_1 und die aus der Beobachtung folgenden η_2 bei dem angewendeten Druck P zusammengestellt und unter $\eta_1 - \eta_2$ die Differenzen beider eingetragen, während unter Δ wie in den Versuchs-

tabellen die bei den oben angenommenen Beobachtungsfehlern sich ergebenden Fehler von η aufgeführt sind; die Versuche sind zum Zwecke der grösseren Uebersichtlichkeit nach fallenden Drucken geordnet.

P	η_1 (berechnet)	η_2 (beobachtet)	$(\eta_1 - \eta_2) \cdot 10^6$	$\Delta \cdot 10^6$
163,6	0,011293	0,011294	- 1	4
160,0	0,011293	0,011296	- 3	4
121,5	0,011311	0,011306	+ 5	4
121,7	0,011311	0,011312	- 1	4
48,3	0,011414	0,011408	+ 6	6
24,3	0,011583	0,011590	- 7	9

Der Umstand, dass die Differenzen zwischen den aus der Formel berechneten und den aus der Beobachtung sich ergebenden Werthen fast überall innerhalb der Fehlergrenzen liegen, beweist die Brauchbarkeit der aufgestellten Formel innerhalb der bei den Versuchen angewendeten Drucke.

Um zu zeigen, dass sich die Constanten a und b mit dem Apparat etwas ändern, dass aber die Abhängigkeit des η von P doch annähernd dieselbe bleibt, sei im Folgenden die II. Versuchsreihe (ebenfalls Wasser bei 15° C., nur in einem Apparat mit einer kürzeren Capillare) derselben Rechnung unterzogen (vgl. auch Fig. 3). Aus den Versuchen entnehmen wir für

$$a_1 = 0,011270$$

1. $167,8 (82 + x) \cdot 10^{-6} = b$
2. $116,2 (56 + x) \cdot 10^{-6} = b$
3. $76,6 (89 + x) \cdot 10^{-6} = b$
4. $46,4 (148 + x) \cdot 10^{-6} = b$
5. $44,1 (154 + x) \cdot 10^{-6} = b$
6. $24,5 (273 + x) \cdot 10^{-6} = b$

Für die Werthe

$$b = 0,0068634$$

und

$$a = 0,011266^4$$

liefert die Formel

$$\eta = \frac{0,0068634}{P} + 0,011266^4$$

eine Annäherung, wie die folgende Tabelle sie zeigt:

P	η_1	η_2	$\eta_1 - \eta_2$	Δ
167,8	0,011307	0,011302	+ 5	7
116,2	0,011326	0,011326	0	6
76,6	0,011356	0,011359	- 3	6
46,4	0,011415	0,011418	- 3	6
24,5	0,011546	0,011543	+ 3	5
44,1	0,011422	0,011424	- 2	6

Aus den beiden für die I. und II. Versuchsreihe erhaltenen Formeln folgt, dass sich bei der langen Capillare der I. Versuchsreihe wegen des grösseren Werthes von b eine stärkere Aenderung der inneren Reibung mit dem Druck bemerkbar macht, als bei der kurzen Capillaren der II. Versuchsreihe. Die Verschiedenheit der Werthe von a in den beiden Formeln ist wohl auf die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Constanten der Apparate zurückzuführen. Die nachfolgende Tabelle liefert für die links stehenden Drucke die berechneten Zahlenwerthe η und η' , die aus den zwei Formeln für die erste bez. für die zweite Versuchsreihe hervorgehen; $\Delta\eta$ bez. $\Delta\eta'$ repräsentiren die durch die Beobachtungsfehler bedingten Ungenauigkeiten der Reibungscoefficienten, $\eta - \eta'$ die sich ergebenden Differenzen.

P	η	$\Delta\eta$	η'	$\Delta\eta'$	$\eta - \eta'$
30	0,011518	8	0,011495	5	23
40	0,011450	7	0,011438	6	12
50	0,011408	6	0,011403	6	5
60	0,011381	5	0,011380	6	1
70	0,011361	5	0,011364	6	- 3
80	0,011346	5	0,011352	6	- 6
90	0,011335	4	0,011342	6	- 7
100	0,011326	4	0,011335	6	- 9
120	0,011312	4	0,011323	6	- 11
140	0,011302	4	0,011315	7	- 13
160	0,011295	4	0,011309	7	- 14
180	0,011289	5	0,011304	9	- 15

Die III. Versuchsreihe (vgl. auch Fig. 4) für Wasser bei 10° C. liefert für

$$a_1 = 0,013030$$

$$b = 0,0073178$$

$$\alpha = 0,0000026$$

die Formel

$$\eta = \frac{0,0073178}{P} + 0,013027.$$

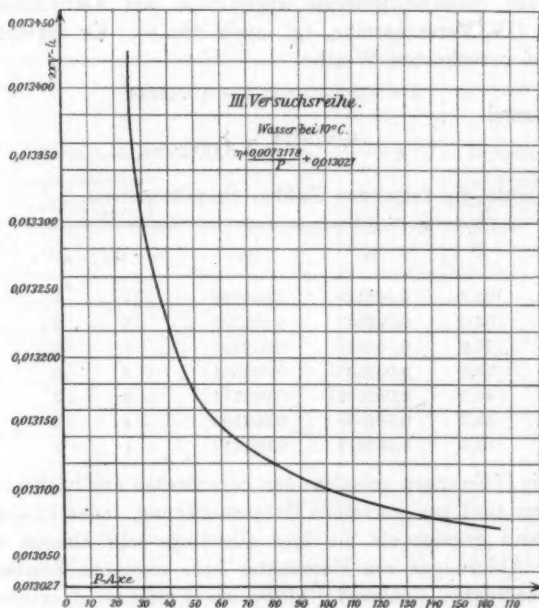


Fig. 4.

Die Uebereinstimmung zwischen den aus der Formel berechneten und den aus den Beobachtungen sich ergebenden Werthen zeigt die Tabelle:

P	η_1	η_2	$\eta_1 - \eta_2$	Δ
163,0	0,013072	0,013068	4	9
123,3	0,013087	0,013090	- 3	8
80,9	0,013118	0,013123	- 5	8
47,8	0,013180	0,013171	+ 9	9
24,6	0,013425	0,013431	- 6	12

Die Tabelle zeigt auch in diesem Falle die vortreffliche Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Werthe.

Um zu zeigen, ob und bis zu welchem Grade die Relation

$$\eta = \frac{b}{P} + a$$

auch für viel kleinere Coefficienten brauchbar ist, sei im Nachfolgenden dieselbe Methode angewendet auf Aethyläther bei 10° C. (IV. Versuchsreihe, vgl. auch Fig. 5). Es ergibt sich für die berechneten Werthe

$$a = 0,002520 \text{ und } b = 0,0019344$$

die Formel

$$\eta = \frac{0,0019344}{P} + 0,002520,$$

deren Güte die folgenden Zahlen charakterisiren.

P	η_1	η_2	$\eta_1 - \eta_2$	Δ
102,6	0,002539	0,002528	11	2
93,0	0,002541	0,002535	6	2
76,9	0,002546	0,002545	1	2
53,6	0,002557	0,002561	- 4	2
46,2	0,002562	0,002571	- 9	2
30,2	0,002585	0,002589	- 4	2
19,6	0,002619	0,002618	1	3

Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen sind von derselben Grössenordnung, indessen sind sie bedeutend grösser als die hier allerdings sehr kleinen durch falsche Ablesungen am Manometer bez. ungenaue Zeitbestimmung bedingten Fehler Δ . Allein der Umstand, dass die Abweichungen der Werthe von η_1 und η_2 nicht constant nach einer Richtung hin sind, sondern variiren, spricht doch dafür, dass auch für diese Versuchsreihe die aufgestellte Formel den an sie gestellten Anforderungen, die Aenderung von η mit P durch eine einfache Relation darzustellen, ganz gut genügt, indem die Differenzen immer noch innerhalb der Grenzen 0,04 Proc. bis 0,4 Proc., bei fünf Beobachtungen von den sieben sogar unter 0,16 Proc. bleiben, während die relativ geringen Beobachtungsfehler unter Voraussetzung ganz constanter Temperaturen immerhin einen Einfluss bis zu 0,12 Proc. auf den Coefficienten der inneren Reibung haben.

Etwa dasselbe Resultat liefert die Anwendung der abgeleiteten Formel auf die V. Versuchsreihe (vgl. auch Fig. 6). Für Chloroform bei 15° C. wird:

$$a = 0,005810$$

$$b = 0,002910$$

und

$$\eta = \frac{0,002910}{P} + 0,005810.$$

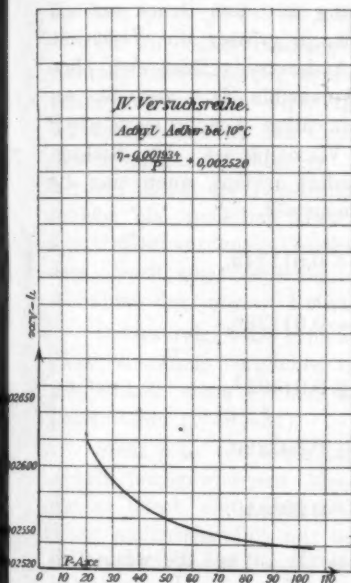


Fig. 5.

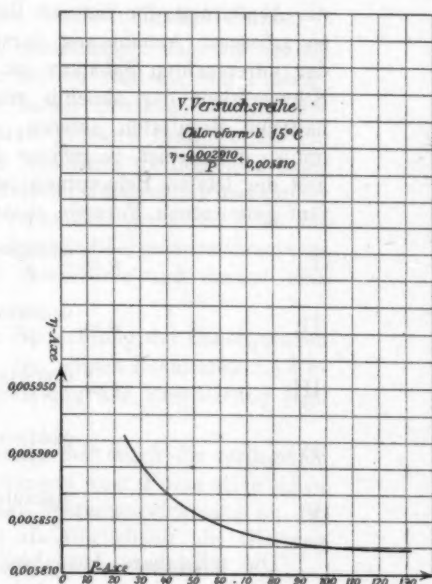


Fig. 6.

Inwieweit berechnete und beobachtete Werthe übereinstimmen, zeigt nachfolgende Tabelle.

P	η_1	η_2	$\eta_1 - \eta_2$	Δ
131,4	0,005832	0,005826	6	4
85,4	0,005844	0,005849	- 5	4
75,4	0,005849	0,005850	- 1	4
47,2	0,005871	0,005880	- 9	4
25,2	0,005926	0,005921	5	5

Die Differenzen $\eta_1 - \eta_2$ sind hier weniger gross als bei der IV. Versuchsreihe, während die Fehler in der Beobachtung wesentlich grösseren Einfluss haben, sodass die Uebereinstimmung in diesem Falle wieder besser ist. Man erkennt aus den angeführten Beobachtungen, dass die Formel

$$\eta = \frac{b}{P} + a$$

die Aenderung der inneren Reibung mit dem Druck mit um so grösserer Annäherung darstellt, je grösser die Viscosität der untersuchten Substanz ist. Andererseits lässt sich ohne Schwierigkeit der ohnehin sehr plausible Satz aus den erhaltenen Resultaten ablesen, dass diese Aenderung $d\eta/dP$ um so grösser ist, je grösser die Viscosität ist. Die Richtigkeit der letzten Behauptung ist sofort evident, wenn man die fünf gewonnenen Formeln zusammenstellt.

$$(I) \quad \eta = \frac{0,0082606}{P} + 0,011243,$$

$$(II) \quad \eta = \frac{0,0068634}{P} + 0,011266,$$

$$(III) \quad \eta = \frac{0,0073178}{P} + 0,013027,$$

$$(IV) \quad \eta = \frac{0,0019344}{P} + 0,002520,$$

$$(V) \quad \eta = \frac{0,002910}{P} + 0,005810.$$

Die scheinbare Ausnahme bei (I) ist auf die wesentlich anderen Dimensionen des bei der I. Versuchsreihe benutzten Apparates mit der langen Capillare zurückzuführen.

V. Abschnitt.

Nachdem so durch die vorhergehenden Beobachtungen eine nicht unwesentliche Abweichung von dem Poiseuille'schen Gesetz nachgewiesen ist, resultirt daraus die Aufgabe, eine möglichst plausible Erklärung dafür zu geben.

Die Richtigkeit der eigentlichen Voraussetzung des Poiseuille'schen Gesetzes, dass nämlich die innere Reibung pro-

portional ist der relativen Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Flüssigkeitsschichten aneinander vorübergleiten, muss wohl ausser allen Zweifel gesetzt werden; denn es scheint natürlich, dass bei der n -fachen Geschwindigkeitsdifferenz zweier sich reibender Schichten die Zahl der pro Zeiteinheit aneinander vorbeieilenden Flüssigkeitsmoleküle die n -fache ist; daraus aber folgt, dass auch die zur Ueberwindung der Adhäsion der einzelnen Moleküle nothwendige Kraft oder die innere Reibung proportional ist mit der Geschwindigkeitsdifferenz.

Es war daher naheliegend, anzunehmen, dass wie bei der Reibung fester Körper so auch bei der Reibung von Flüssigkeiten Wärme frei wird. Bei hohen Drucken, wo die Geschwindigkeiten in den Capillaren grössere sind, werden die Geschwindigkeitsdifferenzen der einzelnen Schichten grösser werden, indem die Geschwindigkeit der äussersten Flüssigkeitsschicht als unendlich klein angenommen wird. So folgt aus dem Grösserwerden der Geschwindigkeitsdifferenzen mit wachsendem Druck *eine Steigerung der Temperatur* und daraus eine Abnahme der inneren Reibung.

Indess zeigt eine genauere Betrachtung der Consequenzen dieser Annahme verglichen mit den obigen Resultaten die Unmöglichkeit einer solchen Begründung der Erscheinung (vgl. Dissertation p. 49—51).

Sieht man von einer Erklärung der durch die vorliegende Arbeit nachgewiesenen Abweichungen vom Poiseuille'schen Gesetz durch die Annahme einer Wärmeentwicklung ab, so bleibt augenscheinlich nur noch die Möglichkeit, die Gleitung an der Röhrenwand zur Begründung heranzuziehen.

Bisher begnügte man sich, die äussere Reibung einer benetzenden und nach Warburg¹⁾ auch die einer nicht benetzenden Flüssigkeit als unendlich gross bez. die Geschwindigkeit als unendlich klein anzunehmen, wofern die Röhre nur eine Capillare war.

Der Grund hierfür liegt durchaus nicht in dem Wesen der Benetzung einer festen Wand durch eine Flüssigkeit, sondern lediglich darin, dass man bisher, in Folge nicht genügend genau

1) E. Warburg, Pogg. Ann. 140. p. 337. 1870.

ausgeführter Messungen noch keinen Widerspruch mit dieser Annahme gefunden hat.

Die Versuche von Poiseuille, Coulomb und Darcy, die hierbei gewöhnlich angeführt werden, sind, wie im I. Abschnitt gezeigt wurde, nicht im Stande, diese Annahme zu beweisen. Vielmehr legt ein eingehendes Studium der einschlägigen Literatur, insbesondere der Arbeit von Darcy, gerade die gegentheilige Ansicht nahe, dass Gleitung stattfindet.

Darcy hat ja allerdings in seiner Arbeit, indem er sich von rein praktischem Interesse leiten liess, nur weite Röhren behandelt, allein der Unterschied zwischen dem Strömen einer Flüssigkeit in einer weiten Röhre und dem Fliessen in einer Capillaren scheint mir durchaus nicht darin zu bestehen, dass in dem ersteren Falle die an der Röhrenwandung befindliche Flüssigkeitsschicht eine endliche Geschwindigkeit besitzt, während sie im zweiten Falle an der Wand festhaftet, also eine unendlich kleine Geschwindigkeit besitzt; vielmehr halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass auch im letzteren Falle eine, wenn auch wesentlich kleinere, aber doch immerhin endliche Geschwindigkeit vorhanden ist, die, wie die Maximalgeschwindigkeit in der Röhre und die mittlere Geschwindigkeit mit dem Druck zunimmt.

Was das Fliessen einer Flüssigkeit in Capillaren von dem in weiten Röhren wesentlich unterscheidet, soll im Folgenden kurz erörtert werden.

Wenn die Flüssigkeit in eine Röhre eintritt, so werden anfangs die Flüssigkeitstheilchen nahezu gleiche Geschwindigkeiten haben, nämlich diejenige, mit der sie sich der Röhre näherten; in der Mitte der Röhre werden nun die Geschwindigkeiten wegen der Dimensionen des Querschnittes und des als stationär anzunehmenden Vorganges eine sehr bedeutende Zunahme, am Rande aber wegen der Benetzung derselben eine Abnahme erfahren. Das Resultat dieser rasch vor sich gehenden Geschwindigkeitsänderungen wird bei den immerhin ziemlich verschiedenen Richtungen der in die Röhre eintretenden Flüssigkeitstheilchen nothwendig zu Wirbelbewegungen Veranlassung geben. Bei Capillaren wird dieser Uebergang in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit vor sich gehen wegen der Nähe der Wandungen, während bei Röhren mit relativ grossen Quer-

schnitten dem Fortbestehen von Wirbelbewegungen die grössere Entfernung der Wandungen weniger hinderlich ist.

Die Annahme, dass die constatirte Aenderung des Coefficienten der inneren Reibung mit dem Druck vielleicht in dem Auftreten solcher *Wirbelbewegungen* ihre Ursache habe, ist indess hinfällig, indem sich daraus eine Zunahme der berechneten Coefficienten ergeben müsste, im Gegensatz zu den Resultaten der Beobachtung.

Es werden diese Wirbelbewegungen am Anfang der Capillaren ja zweifellos auftreten, allein gegenüber der Gleitung, die mit wachsenden Drucken wohl rascher zunehmen wird als diese auf ein ausserordentlich kleines Gebiet beschränkten Wirbelbewegungen, können sie wohl mit Recht vernachlässigt werden.

Dass die berechneten Coefficienten sich einem Grenzwerthe nähern, lässt sich verstehen, sobald man bedenkt, dass von einer gewissen Geschwindigkeit der Randschicht an die Adhäsion der Flüssigkeitstheilchen an der Wand einer Steigerung der Randgeschwindigkeit durch die bekanntlich sehr bedeutenden Capillarkräfte entgegenwirkt.

Um eine Vorstellung von der Aenderung der Gleitung mit dem Druck zu erhalten, geht man am besten von der von H. v. Helmholtz) für die pro Zeiteinheit den Querschnitt der Capillaren passierende Flüssigkeitsmenge Q aufgestellten Formel

$$(1) \quad Q = \frac{\pi \cdot P}{8 \eta \cdot l} \left\{ R^4 + \frac{4 \eta}{\lambda} R^3 \right\}$$

aus, in welcher η/λ die Gleitung ist.

In dem IV. Abschnitt wurde gezeigt, dass der nach der Formel

$$\eta = \frac{\pi \cdot P \cdot t}{8 l \cdot v} \cdot R^4$$

(unter der vereinfachenden Voraussetzung eines kreisförmigen Querschnittes) berechnete Coefficient sich darstellen lässt durch

$$\eta = \frac{b}{P} + a.$$

Setzt man diesen Werth in die Gleichung (1) ein und führt statt der secundlich die Capillare passirenden Flüssigkeitsmenge das Gesamtvolumen v und die Versuchsdauer t ein, so erhält man:

$$(2) \quad \eta_i = \frac{b}{P} + a + \pi \frac{4 \cdot P \cdot t \cdot \eta_i \cdot R^3}{8 \cdot l \cdot \lambda \cdot v},$$

wobei mit η_i der vom Druck als unabhängig angenommene Coefficient der inneren Reibung bezeichnet ist.

In dem zweiten Gliede kann man, um t zu eliminiren,

$$\pi \frac{P \cdot t \cdot R^3}{8 \cdot l \cdot v} = \frac{1}{R} \left(\frac{b}{P} + a \right)$$

substituiren und erhält dadurch:

$$(3) \quad \eta_i = \left(\frac{b}{P} + a \right) \left(1 + \frac{4 \cdot \eta_i}{\lambda \cdot R} \right).$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{1}{\lambda} = \left\{ \frac{\eta_i}{\frac{b}{P} + a} - 1 \right\} \cdot \frac{R}{4 \cdot \eta_i}$$

oder

$$(3a) \quad \lambda = \frac{\frac{b}{P} + a}{\eta_i - \left(\frac{b}{P} + a \right)} \cdot \frac{4 \cdot \eta_i}{R}.$$

Setzt man

$$\alpha = 4 \cdot b \cdot \eta_i, \quad \beta = 4 \cdot a \cdot \eta_i,$$

$$\gamma = -b, \quad \eta_i - a = \delta,$$

so stellt sich die Abhängigkeit des λ vom Druck dar durch die Gleichung:

$$(4) \quad \lambda = \frac{\alpha + \beta \cdot P}{\gamma + \delta \cdot P} \cdot \frac{1}{R}.$$

Da $\delta = \eta_i - a$ immerhin eine kleine Grösse ist, sodass $\delta^2 \cdot P^2$ vernachlässigt werden kann, so lässt sich auch schreiben:

$$\lambda = (\alpha + \beta \cdot P) \left(1 - \frac{\delta}{\gamma} \cdot P \right) \frac{1}{R \cdot \gamma}$$

oder

$$(5) \quad \lambda = \frac{1}{R} \{ \alpha' + \beta' P + \gamma' P^2 \}.$$

Wesentlich einfacher für eine numerische Berechnung gestaltet sich die Gleichung (3a), wenn man in dieselbe wieder die Substitution

$$\eta = \frac{b}{P} + a$$

macht; man erhält die einfache Relation:

$$(6) \quad \lambda = \frac{4 \eta_i \cdot \eta}{R(\eta_i - \eta)}.$$

Nimmt man an, dass der Grenzwert, dem sich der aus den Beobachtungen sich ergebende Coefficient nähert, gerade die innere Reibung η_i darstellt, so ergibt sich für λ eine negative Zahl, indem $\eta_i < \eta$ ist.

Das negative Vorzeichen der äusseren Reibung und damit der Gleitung weist darauf hin, dass die Flüssigkeit am Rande der Capillare eine entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeit hat, was sich durch die Unebenheiten der Röhrenwandung und der dadurch bedingten Wirbelbewegungen erklären lässt und in der Mittheilung von Sir William Thomson¹⁾ „On Stationary Waves in Flowing Water“ ein Analogon haben dürfte, wo gezeigt wird, dass Unebenheiten auf dem Grunde eines Flussbettes auf der Oberfläche des Wassers flussaufwärts gehende Wellen zur Folge haben, was in dem schottischen System des „fly-boat“ praktische Verwerthung findet.

Da die benutzten Capillaren nicht kreisförmigen, sondern elliptischen Querschnitt hatten, benutzte ich für R den aus der Gleichung

$$R^4 = \frac{2 a^3 b^3}{a^2 + b^2}$$

sich ergebenden Mittelwerth, um die Grösse der äusseren Reibung zahlenmässig darzustellen.

Aus jeder der fünf Versuchsreihen sind in den nachfolgenden Tabellen für die drei Drucke: 25 cm, 100 cm und 180 cm die Werthe von λ berechnet.

I. Versuchsreihe.

Wasser bei 15° C.; $R = 0,04158$ cm.

$P = 25$ cm	$\lambda = - 36,12$
$P = 100$	$\lambda = - 147,60$
$P = 180$	$\lambda = - 265,44$

II. Versuchsreihe.

Wasser bei 15° C.; $R = 0,05256$ cm.

$P = 25$ cm	$\lambda = - 33,32$
$P = 100$	$\lambda = - 140,84$
$P = 180$	$\lambda = - 202,00$

1) W. Thomson, Phil. Mag. (5) 22. p. 353—357, 445—452 und 517—523. 1886.

III. Versuchsreihe. IV. Versuchsreihe.
Wasser bei 10° C.; $R=0,05256$ cm. Aethyläther b. 10° C.; $R=0,04248$ cm.

$P = 25$ cm	$\lambda = - 45,08$	$P = 25$ cm	$\lambda = - 8,00$
$P = 100$	$\lambda = - 177,28$	$P = 100$	$\lambda = - 32,40$
$P = 180$	$\lambda = - 316,24$	$P = 180$	$\lambda = - 54,60$

V. Versuchsreihe.
Chloroform bei 15° C.; $R=0,04248$ cm.

$P = 25$ cm	$\lambda = - 27,96$
$P = 100$	$\lambda = - 110,16$
$P = 180$	$\lambda = - 199,20$

Die Tabellen lassen auf den ersten Blick eine Proportionalität der λ mit den Drucken erkennen und führen zu dem interessanten Resultat, dass die äussere Reibung mit steigender Temperatur abnimmt (Versuchsreihen I, II und III), dass die äussere Reibung von Chloroform bei 15° nur um wenig kleiner ist als die des Wassers bei 15° C., während für Aethyläther bei 10° die äussere Reibung nur den vierten Theil von der des Wassers bei 15° C. oder den sechsten Theil von der des Wassers bei derselben Temperatur (bei 10° C.) beträgt.

Die umgekehrte Proportionalität des λ mit dem Radius R der Capillaren steht in vollster Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Darcy und den ebenfalls für weite Röhren und Kanäle angestellten Untersuchungen der allerneuesten Zeit von Bazin¹⁾ und Boussinesq.²⁾

Jedenfalls ist die Erklärung der in dieser Arbeit untersuchten Abweichungen vom Poiseuille'schen Gesetz durch die Annahme einer Gleitung der äussersten Flüssigkeitsschicht an der Röhrenwandung durchaus ungezwungen und plausibel.

Wenn man bisher $\lambda = \infty$ anzunehmen pflegte, während sich aus diesen Berechnungen relativ nicht sehr grosse Zahlen ergeben, so liess man dabei ganz ausser Acht, dass der Werth des Quotienten

1) E. Bazin, Compt. rend. 122b. p. 1250. 1896.

2) J. Boussinesq, Compt. rend. 122b. p. 1447. 1896.

$$4 \frac{\pi \cdot P \cdot l}{8 \eta \lambda} \cdot R^3 \cdot \eta$$

(vgl. Formel (2)) schon wegen des kleinen Werthes des Zählers keine grosse Zahl sein kann, sodass schon bei einigermaassen grossen Werthen für λ der Werth des Quotienten die Grösse der Beobachtungsfehler nicht übersteigt.

Resultate.

1. Es wurde bisher eine Abweichung vom Poiseuille'schen Gesetz durch den directen Einfluss von Druckänderungen nicht nachgewiesen.

2. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche erweisen die Existenz einer Abweichung der Beobachtungsergebnisse in dem Sinne, dass für wachsende Drucke die Poiseuille'sche Formel mit Berücksichtigung des Hagenbach'schen Gliedes grössere Werthe liefert als die Beobachtung.

3. Die Aenderung des berechneten Coefficienten, wie er sich aus den Versuchsdaten ergibt, mit dem angewendeten Druck lässt sich mit sehr guter Annäherung darstellen durch die Gleichung:

$$\eta = \frac{b}{P} + a.$$

4. Eine Erklärung dieser beobachteten Erscheinung durch die Annahme einer Wärmeentwicklung ist hinfällig, während eine Gleitung der äussersten Flüssigkeitsschicht an der Röhrenwandung die Beobachtungsergebnisse vollständig zu erklären im Stande ist.

5. Für die äussere Reibung ergibt sich die einfache Formel

$$\lambda = \frac{4 \cdot \eta_i \cdot \eta}{R(\eta_i - \eta)}.$$

Daraus folgt, unter der Annahme, dass der Grenzwert a , dem der aus den Beobachtungen sich ergebende Coefficient mit wachsendem Drucke sich nähert, gerade die innere Reibung η_i darstellt, der Satz:

„Die äussere Reibung ist proportional dem Druck, unter dem die Flüssigkeit die Capillare passirt.“

Schliesslich gereicht es mir zur angenehmen Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. E. v. Lommel und Dr. L. Graetz an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen für die Ueberlassung der zur Arbeit nöthigen Hilfsmittel, insbesondere aber für das meinen Untersuchungen entgegengebrachte Interesse und die mannichfachen Anregungen, die mir zu Theil wurden.

München, Physikal. Inst. der Kgl. Univ., Januar 1899.

(Eingegangen 17. Mai 1899.)

4. Die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Quecksilber; von Heinrich Wallbott.

Die früheren Versuche zur Bestimmung der Phasenänderungen des Lichtes bei der Reflexion an Metallen standen zum Theil untereinander und mit der Theorie im Widerspruch. Da es nun wahrscheinlich schien, dass die Theorie auch in dieser Frage recht behalten würde, so schlug man zur Erklärung des Widerspruches im wesentlichen nur zwei Wege ein. Es konnten die Abweichungen von der Theorie ihren Grund entweder in natürlichen Oberflächenspannungen haben, welche durch die Verschiedenheit der Beschaffenheit der Körper im Innern und an der Grenze bedingt und durch keine Versuchsanordnung zu entfernen sind. Auf diesem Wege versuchte Drude¹⁾ eine Erklärung, indem er z. B. bei Silber eine unnormale Oberflächenschicht von sehr geringer Dicke ($1/400 \lambda$) auf beiden Seiten des sich normal verhaltenden Silbers annahm. Oder jene Abweichungen konnten von verunreinigenden Oberflächenschichten herrühren, die sich bei der Messung zwischen das durchsichtige und das absorbirende Medium drängen und sich beseitigen lassen. Diesen Weg beschritt Wernicke²⁾ und bewies, dass gerade bei Silber ein fremder Körper an der Grenzfläche des Metalles die Ursache der der Theorie widersprechenden Beobachtungen ist. Der fremde Körper war nach seinen Untersuchungen moleculares Silber, welches auf dem cohärenten aufsass und durch Verwandlung in solches beseitigt werden konnte, sodass dann die Beobachtungen der Theorie entsprachen.

Bei dieser Sachlage kann man im allgemeinen nicht vorhersagen, ob bei einem gegebenen Metall mit einer angrenzenden durchsichtigen Schicht die Phasenänderungen der Theorie entsprechen werden oder nicht. Jeder einzelne Fall bedarf einer besonderen Untersuchung.

1) P. Drude, Wied. Ann. 51. p. 104. 1894.

2) W. Wernicke, Wied. Ann. 51. p. 448. 1894; 52. p. 515. 1894.

Angeregt durch Hrn. Prof. Wiener unternahm ich die experimentelle Bestimmung der Phasenänderungen des Lichtes an Quecksilber. Die Feststellung dieser Grössen war um so erwünschter, als sie in neuerer Zeit praktisches Interesse gewinnen, beispielsweise bei dem Lippmann'schen Verfahren der Farbenphotographie.

Als durchsichtige Medien, in denen die Reflexion stattzufinden hat, benutzte ich verschiedene Körper, welche nahezu dieselben Brechungsexponenten haben, und für welche die theoretisch gefundenen Werthe der Phasenänderungen sich höchstens um drei Einheiten der dritten Decimale unterscheiden. Da aber diese Grösse innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, so müssten bei Benutzung der verschiedenen Medien dieselben Resultate erzielt werden, wenn sich eine Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung ergeben soll.

Eine solche Uebereinstimmung fand nur zum Theil statt. Es ergab sich aber, dass von den beiden oben aufgestellten Annahmen auch hier diejenige die richtige ist, welche den Grund der Abweichungen in verunreinigenden Oberflächenschichten sucht. Es gelang mir nämlich, die in verschiedenen Fällen auftretenden Oberflächenschichten ganz oder theilweise zu entfernen und bei allen benutzten durchsichtigen Medien Uebereinstimmung mit der Theorie zu erzielen, soweit es die Genauigkeit der Methode zuließ.

§ 1. Geschichtliches.

Die einzigen experimentellen Bestimmungen der Phasenänderungen des Lichtes bei der Reflexion an Quecksilber, die meines Wissens vorliegen, sind die von Quincke.¹⁾ Derselbe erzeugt Interferenzstreifen mittels eines Interferentialrefractors, dessen eine dicke, planparallele Glasplatte G_1 mit einer undurchsichtigen Schicht von Quecksilber belegt war. Als Lichtquelle benutzt er dabei polarisirtes Sonnenlicht, welches nach den Reflexionen an den beiden Glasplatten G_1 und G_2 auf ein Prisma fällt und dann mit einem Fernrohr beobachtet wird. Auf diese Weise findet er bei kleinen Einfallswinkeln für den

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 142. p. 202. 1871.

elektrischen (Fresnel'schen) Lichtvector eine Phasenbeschleunigung von 0,2 Wellenlängen, während die von ihm berechneten Werthe im Mittel 0,48 ergaben. Wenn auch die von Quincke benutzte Methode keine besonders genauen Werthe liefert, glaubt er doch unter anderem, dass die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werthen möglicherweise von condensirten Gasen und Dämpfen an der Oberfläche der reflectirenden Flächen herrühren.

§ 2. Theorie.

Für den magnetischen (Neumann'schen) Lichtvector berechnet sich die absolute Phasenbeschleunigung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen in durchsichtigen Medien nach folgender, von Drude¹⁾ aufgestellten, einfachen Formel:

$$(1) \quad \operatorname{tg} 2\beta_1 = - \frac{2n\kappa \cdot n_1}{n^2 + n^2\kappa^2 - n_1^2} = - \operatorname{tg} \Delta.$$

Hierbei bedeutet $n\kappa$ den auf die Wellenlängen (nicht auf die Längeneinheit) bezogenen Absorptionscoefficienten und n den Brechungsexponenten des betreffenden Metalles gegen den freien Aether, n_1 dagegen den Brechungscoefficienten des durchsichtigen Mediums gegen Luft. Die Brechungsexponenten n_D für die Natriumlinie und die Dispersionen der von mir benutzten Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

Substanz	n_D	$n_F - n_C = \delta$
Glimmer	1,57	0,009
Gelatine	1,54	0,011
Glas	1,52	0,008
Collodium	1,51	0,012

Unter Zugrundelegung der von Drude²⁾ bestimmten Werthe für reines Quecksilber:

$$n = 1,73; \quad n\kappa = 4,96$$

1) P. Drude, Wied. Ann. 51. p. 87. 1894.

2) l. c. 39. p. 530. 1890.

ergibt sich also für die Reflexion der Natriumlinie an Quecksilber in Glimmer:

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{2 \cdot 4,96 \cdot 1,57}{1,78^2 + 4,96^2 - 1,57^2}; \quad \Delta = 31^\circ 47'.$$

Der magnetische Lichtvector erfährt also bei der Quecksilberreflexion in Glimmer eine Beschleunigung von $(-0,088)$, d. h. eine Verzögerung von $0,088$ Wellenlängen. Legen wir dagegen den elektrischen Vector zu Grunde, welcher bei den meisten Lichterscheinungen maassgebend ist, so beträgt die Beschleunigung des letzteren:

$$\varphi = 0,5 - 0,088 = 0,412 \text{ Wellenlängen.}$$

Nehmen wir als durchsichtige Substanz Collodium, mit dem kleinsten der vier Brechungsexponenten, so ergibt sich in derselben Weise:

$$\varphi = 0,415 \text{ Wellenlängen.}$$

Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Angaben der Phasenänderungen ist in folgender Tabelle zur Anschauung gebracht.

Tabelle II.

Neumann (magn.)		Fresnel (elektr.)	
Beschleunigung $1 - y$	Verzögerung y	Beschleunigung $0,5 - y$	Verzögerung $0,5 + y$
0,912	0,088	0,412	0,588 (Glimmer)
0,915	0,085	0,415	0,585 (Collodium)

Jede dieser Angaben führt für das Experiment zu demselben Ergebniss. Entscheidet man sich für die Angabe als Beschleunigung oder Verzögerung mit Rücksicht auf den Sinn der Phasenänderung bei von Null bis Unendlich wachsender Dicke des Metalles, so ist die Phasenänderung nach den Versuchen von Wernicke¹⁾ (an Silber) eine Beschleunigung. Daher gebe ich in den folgenden Ausführungen die Phasenänderung als Beschleunigung des elektrischen Vectors an.

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 51. p. 448. 1894.

Zieht man noch die von Drude¹⁾ bestimmte Dispersion des Brechungsvermögens von Quecksilber für rothes und gelbes Licht in Betracht, so folgt aus deren positivem. (d. h. mit wachsender Wellenlänge wachsendem Brechungsexponent) Werth, dass im rothen Theil des Spectrums die Phasenbeschleunigungen etwas grösser sind als für gelbes Licht. Für rothes Licht findet nämlich Drude:

$$n' = 1,87; \quad n' x' = 5,20.$$

Unter Benutzung dieser Werthe wird aber für Glimmer:

$$A = 30^{\circ} 11' \quad \text{und} \quad q = 0,416,$$

für Collodium:

$$q = 0,419.$$

Da nun nicht anzunehmen ist, dass der Sinn der Dispersion des Quecksilbers innerhalb des Spectrums wechselt, so werden theoretisch die Phasenbeschleunigungen mit abnehmender Wellenlänge auch abnehmen.

§ 3. Methode.

Die von mir eingeschlagene Methode ist die von Wernicke²⁾ angegebene und gründet sich auf die Interferenzerscheinung dünner Blättchen im spectral zerlegten Licht.

Bezeichnen wir die Dicke des Blättchens mit d , so haben die beiden Wellenzüge A und B (Fig. 1) bei senkrechter Incidenz einen Wegunterschied von $2d$. Nehmen wir nun an, unsere durchsichtige Substanz sei optisch dichter als Luft, so erfährt der Wellenzug A an der vorderen Grenzfläche eine Phasenverzögerung von $\lambda'/2$ (λ' sei die Wellenlänge des Lichtes im durchsichtigen Medium), während der Wellenzug B keine Phasenänderung erleidet. Der Gangunterschied von A und B beträgt somit $(2d - \frac{1}{2}\lambda')$. Alle Strahlen des Spectrums, für welche diese Differenz ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge ist, werden also ausgelöscht, d. h. für unsere beobachteten Interferenzstreifen ist stets:

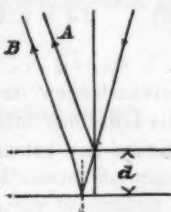


Fig. 1.

$$(2) \quad 2d = n \cdot \lambda'_0 = (n+1) \lambda'_1 = (n+2) \lambda'_2 = \dots$$

1) P. Drude, Wied. Ann. 39. p. 536. 1890.

2) W. Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 198. 1876.

Hierbei ist n eine ganze, für jedes Blättchen neu zu bestimmende Zahl (Ordnungszahl) und $\lambda'_0, \lambda'_1, \lambda'_2, \dots$ sind der Reihe nach die Wellenlängen — im durchsichtigen Medium — der von roth nach violett zu aufeinander folgenden Interferenzstreifen.

Ist das Blättchen überall gleich dick, so bilden diese Lichtminima parallele Linien, deren Abstand von der Dicke d und der Dispersion der betreffenden Substanz abhängt.

Bringt man nun die hintere Fläche des Blättchens zur Hälfte mit einem Metall in Berührung und hält das Ganze so vor das Spectroskop, dass die Trennungslinie an der hinteren Fläche senkrecht zum Spalt desselben verläuft, so beobachtet man im reflectirten Lichte zwei Systeme von Interferenzstreifen übereinander; Fig. 2 zeigt das unter Benutzung

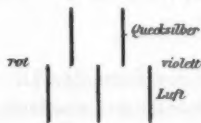


Fig. 2.

von Quecksilber entstehende Bild. Diese beiden Systeme erscheinen gegeneinander verschoben, weil der Wellenzug B bei der Reflexion an dem betreffenden Metall eine der Beschaffenheit des letzteren entsprechende Phasenänderung (Beschleunigung) $\varphi \cdot \lambda'$ erfährt. Entsprechend den Gleichungen (2) erhalten wir dann für das neue System von Interferenzstreifen die Gleichungen:

$$(3) \quad 2d = n \cdot \lambda'_{01} + \varphi_0 \lambda'_{01} = (n+1) \lambda'_{12} + \varphi_1 \lambda'_{12} = \dots$$

$\lambda'_{01}, \lambda'_{12} \dots$ sind die Wellenlängen dieser neuen Interferenzstreifen im durchsichtigen Medium und $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots$ die denselben entsprechenden Phasenbeschleunigungen in Bruchtheilen der betreffenden Wellenlängen.

§ 4. Apparat und Einstellung.

Der benutzte Apparat besteht im wesentlichen aus einem Spectrometer, an dessen Collimator seitlich ein kleineres Spaltrohr angebracht ist. Durch dieses fällt das Licht einer elektrischen Bogenlampe auf eine unter 45° geneigte, planparallele, im Collimator befindliche Glasplatte, wird von dieser durch den Spalt auf das Blättchen geworfen, gelangt durch senkrechte Reflexion wieder in den Spalt zurück und wird dann

vom Spectrometer zerlegt. Die Einstellungen sind auf 10'' genau abzulesen. Das Fernrohr stand auf einem Minimum der Ablenkung für Natriumlicht. Die Graduirung des Spectrums und die Festlegung der Dispersionskurve geschah mit Hülfe der Linien Na, Li, Th, K, der Wasserstofflinien und der Quecksilberlinien des Arons'schen¹⁾ Quecksilberlichtbogens.

Ein fertiges Blättchen wurde an ein besonderes Stativ geheftet und so vor den Spalt des Spectrometers gebracht, dass die Grenzlinie des Quecksilbers gegen Luft senkrecht zur Richtung des Spaltes verlief. Dies war leicht zu bewerkstelligen, da das Stativ eine Verschiebung in horizontaler und in verticaler Richtung, sowie eine Drehung um die horizontale und verticale Axe gestattete. Bei richtiger Einstellung mussten die beiden Systeme von Interferenzstreifen gleichzeitig deutlich sichtbar sein und ihre scharfe Trennungslinie musste mit der horizontalen Axe des Fadenkreuzes im Fernrohr zusammenfallen.

Bei allen Messungen wurde dann die verticale Axe des Fadenkreuzes auf die Mitte eines jeden Streifens mindestens dreimal eingestellt und aus den drei Ablesungen an der Kreistheilung das Mittel genommen. Zu bemerken ist noch, dass vor und nach jeder Messung durch Einstellen auf die Natriumlinie auf eine etwaige Verschiebung der Dispersionscurve geprüft wurde.

§ 5. Formel für die Berechnung der Phasenänderungen.

Es handelt sich nun zunächst darum, wie werden aus den Ablesungen an der Kreistheilung die Phasenänderungen ermittelt? Die Interferenzstreifen, bei denen der Wellenzug B an Luft reflectirt wird (kurz Luftinterferenzen genannt), bezeichnen wir der Reihe nach, von roth nach violett zu gehend, mit den Indices 0, 1, 2, 3, ... und entsprechend die dazwischen liegenden Quecksilberinterferenzen mit 01, 12, 23, ... Sind nun ferner $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots \lambda_{01}, \lambda_{12}, \dots$ die entsprechenden Wellenlängen in Luft und $\lambda'_0, \lambda'_1, \lambda'_2, \dots \lambda'_{01}, \lambda'_{12}, \dots$ die

1) L. Arons, Wied. Ann. 47. p. 767. 1892.

in dem durchsichtigen Medium, so gelten für die letzteren die bereits oben aufgestellten Gleichungen:

$$(2) \quad 2d = n \cdot \lambda'_0 = (n+1)\lambda'_1 = \dots$$

$$(3) \quad 2d = n \cdot \lambda'_{01} + \varphi_0 \cdot \lambda'_{01} = (n+1)\lambda'_{12} + \varphi_1 \cdot \lambda'_{12} = \dots$$

Hieraus ergibt sich direct:

$$\varphi_0 = \frac{n(\lambda'_0 - \lambda'_{01})}{\lambda'_{01}},$$

ebenso:

$$\frac{n}{n+1} = \frac{\lambda'_1}{\lambda'_0}, \quad n = \frac{\lambda'_1}{\lambda'_0 - \lambda'_1}.$$

Für die zu bestimmenden Phasenbeschleunigungen erhalten wir also folgende Werthe:

$$(4) \quad \varphi_0 = \frac{\lambda'_0 - \lambda'_{01}}{\lambda'_0 - \lambda'_1} \cdot \frac{\lambda'_1}{\lambda'_{01}}, \quad \varphi_1 = \frac{\lambda'_1 - \lambda'_{12}}{\lambda'_1 - \lambda'_2} \cdot \frac{\lambda'_2}{\lambda'_{12}}, \dots$$

Wie sich aus einer in meiner Dissertation durchgeführten Rechnung ergibt, lässt sich nun zeigen, dass wir für die Wellenlängen in den benutzten durchsichtigen Medien die entsprechenden in Luft setzen können, ohne die Grenze der Genauigkeit zu überschreiten.

Für ein bestimmtes Beispiel wurde nämlich:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_{01}}{\lambda_0 - \lambda_1} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_{01}} = a_0 = 0,4150 \text{ und } \varphi_0 = 0,4152.$$

Die Abweichung der beiden Werthe beträgt also circa 0,05 Proc., während die folgende Ueberlegung zeigt, dass die beobachteten Werthe a_0 , a_1 , ... höchstens eine Genauigkeit von 1 Proc. besitzen.

Eine Abweichung von 5", die bei jeder Einstellung vorkommen kann, bedingt unter Umständen einen Unterschied von $\frac{2}{10} \mu\mu$ der Wellenlänge, und dieser ruft bei der Phasenbeschleunigung eine Differenz von fünf Einheiten in der dritten Decimale hervor. Dazu kommt noch, dass zuweilen verschiedene Einstellungen auf dieselben Interferenzstreifen 10" bis 15" voneinander abwichen, und dass bei der Dispersionscurve ein Fehler von $\frac{1}{10} \mu\mu$ leicht vorkommen konnte. Die Genauig-

keit der Methode ist also derart, dass wir bei der Bestimmung der Ausdrücke a_0 , a_1 , a_2 , ... und damit der gemessenen Phasenänderungen einen Fehler von 0,02 Wellenlängen begehen können; indessen dürften sehr viele Messungen bis auf 0,005 Wellenlängen, d. h. etwa 1 Proc., genau sein.

Da die Messungen mit der Herstellung der Blättchen im engsten Zusammenhang stehen, werde ich auf die Herstellungsweise jeder Art von Blättchen unmittelbar die Beobachtungen und deren Ergebnisse folgen lassen.

§ 6. Glimmer.

Mit Hilfe einer Mischung von Wachs und Colophonium wurden drei parallelepipedische Glasstäbchen in der durch Fig. 3 angedeuteten Weise aufgekittet; zugleich wurde darauf geachtet, dass ihre Oberflächen in einer Ebene lagen. Auf diese Glasstäbchen wurde dann ein überall gleich dünnes Glimmerblättchen mit frischen Spaltflächen glatt aufgelegt und ebenfalls festgeheftet. So entstand zwischen den drei Glasstäbchen, der Glasplatte und dem dünnen Blättchen ein trogartiges Näpfchen, das zur Hälfte mit chemisch reinem Quecksilber gefüllt wurde.

Bei dieser Anordnung waren bei der Beobachtung mit dem Spectrometer die Quecksilberinterferenzen nur schwach sichtbar, weil die Intensität des an Quecksilber reflectirten Wellenzuges B weit über die des Strahles A überwiegt (vgl. Fig. 1); ganz besonders war dies bei sehr dünnen Blättchen der Fall, bei denen sonst wegen der grösseren Streifenbreite die Genauigkeit grösser ist als bei dickeren Blättchen.

Um diesem Uebelstande abzuhelpen und die Intensität des Wellenzuges A etwas zu vergrössern und gleichzeitig die von B zu verkleinern, wurde die Vorderseite des Glimmerblättchens (unter Benutzung der Martin'schen Silberlösung und der aldehydhaltigen Reductionsflüssigkeit von Wernicke¹⁾ mit einer schwachen Silberschicht überzogen. Die Dicke dieser

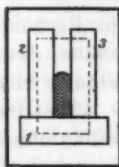


Fig. 3.

1) W. Wernicke, Pogg. Ann. 133. p. 184. 1868.

letzteren war so ausprobiert worden, dass die Luft- und Quecksilberinterferenzen ziemlich gleich stark sichtbar waren.

Durch dieses Verfahren wurde es mir möglich, sogar Blättchen von 4 Wellenlängen Dicke zu messen, während bei der Messung eines nicht versilberten Glimmerblättchens von 9 Wellenlängen Dicke schon ein sehr geübtes Auge erforderlich war, um auf die ausserordentlich schwachen Quecksilberinterferenzen einzustellen.

Auf die gemessenen Phasenbeschleunigungen hat die Silberschicht insofern keinen Einfluss, als eine Phasenänderung des Wellenzuges A am Silber für die Luft- und Quecksilberinterferenzen in gleicher Weise in Betracht kommt und hier nur die absolute Phasenänderung des an Quecksilber reflectirten Strahles B gemessen werden soll. In Fig. 4, welche einen Querschnitt des Ganzen darstellt, ist 1 = Silber, 2 = Glimmer, 3 = Quecksilber, 4 = Glas und 5 = Luft.

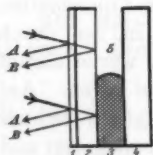


Fig. 4.

Um zu sehen, welchen Einfluss die Doppelbrechung im Glimmer auf die gemessenen Phasenänderungen ausübt, habe ich die Rechnung für beide Componenten durchgeführt und gefunden, dass der Unterschied innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt.

Die Herstellung der Glimmerblättchen ist im allgemeinen recht mühsam; besonders schwierig ist das Aufkitten der ausserordentlich dünnen Blättchen, wobei diese meistens entweder zerreißen oder sich nicht eben auflegen, sodass die Interferenzstreifen nicht mehr geradlinig und senkrecht verlaufen. Vor allen Dingen muss darauf gesehen werden, dass die Oberflächen der drei Glasstäbchen vollständig trocken sind; ferner empfiehlt es sich, über das aufgelegte Glimmerblättchen zuerst ein Stückchen Papier zu legen und darüber dann ein Glasstäbchen, mit dessen Hülfe man das Blättchen während des Aufkittens festhält.

Die Resultate der Messungen an Glimmer sind in Tab. VIIa nebst den zugehörigen Wellenlängen zusammengestellt.

Tabelle VIIa.

1.	λ	624,30	582,50	545,05	512,00	483,65	458,45		
	φ	0,424	0,416	0,413	0,410	0,397	0,391		
2.	λ	595,90	557,72	523,10	493,85	467,60			
	φ	0,424	0,415	0,421	0,409	0,409			
3.	λ	638,10	603,30	572,20	543,60	518,30			
	φ	0,415	0,422	0,423	0,414	0,398			
4.	λ	642,80	615,90	590,70	568,90	547,00	526,90	508,80	491,30 474,30
	φ	0,418	0,417	0,426	0,418	0,385	0,405	0,398	0,387 0,399
5.	λ	623,05	582,30	445,20	511,56	488,70			
	φ	0,418	0,399	0,392	0,393	0,389			
6.	λ	640,70	579,70	528,90	487,30				
	φ	0,405	0,400	0,398	0,377				
7.	λ	637,20	593,77	556,20	522,65	594,67	468,54		
	φ	0,409	0,395	0,396	0,393	0,390	0,377		

Trägt man nun die einzelnen Wellenlängen als Abscissen, als Ordinaten die dazu gefundenen Phasenbeschleunigungen auf und legt durch die Schwerpunkte (·) von je drei Endpunkten (+) eine Curve, so entsteht die in Fig. 1 der Tafel (vgl. p. 482) aufgezeichnete Schwerpunktscurve der sieben verschiedenen Messungen. Aus dieser sind dann die in Tab. VIIb verzeichneten Mittelwerthe der beobachteten Phasenbeschleunigungen entnommen.

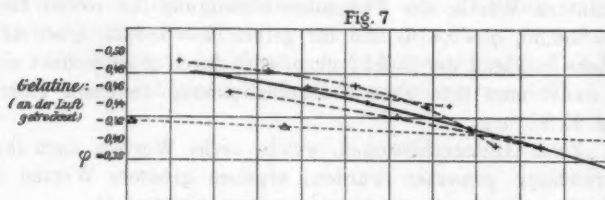
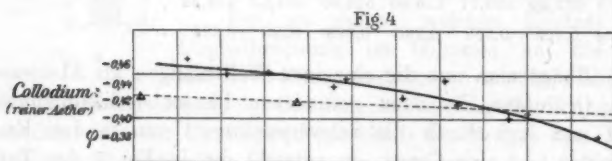
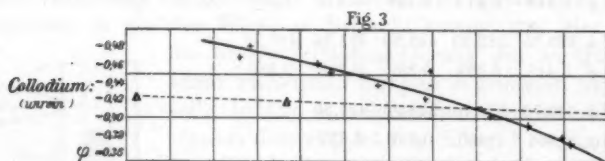
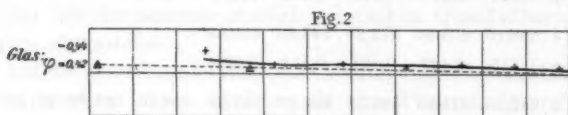
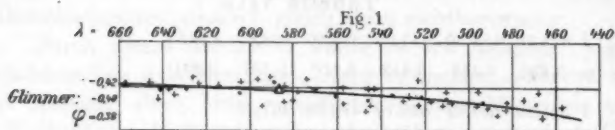
Tabelle VIIb.

λ	650,00	625,00	600,00	575,00	550,00	525,00	500,00	475,00	450,00
φ	0,416	0,415	0,414	0,412	0,409	0,405	0,399	0,391	0,382

Vergleicht man hiermit die bereits oben theoretisch berechneten Werthe der Phasenbeschleunigung für rothes Licht ($\lambda=656,30$, $\varphi=0,416$) und für gelbes ($\lambda=589,32$, $\varphi=0,412$), welche in Fig. 1 der Tafel (vgl. p. 482) durch Δ bezeichnet sind, so findet man eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

Zwei Glimmerblättchen, welche sechs Wochen nach ihrer Herstellung gemessen wurden, ergaben grössere Werthe der

Tafel.



Phasenbeschleunigung, im Mittel etwa 0,44. Diese Aenderung ist vielleicht auf die Bildung eines Quecksilberoxyds durch adhärende Gase zurückzuführen.

Bei Messungen der Phasenänderungen an Quecksilber, welches durch Beimischung von Blei verunreinigt war, hat sich keine Abweichung von den Werthen an reinem Quecksilber ergeben; wahrscheinlich war die Verunreinigung ($\frac{1}{1000}$ Proc. Pb) nicht stark genug. Beim Zusatz einer grösseren Menge von Blei überzog sich aber das Quecksilber mit einer Schicht von Bleioxyd, sodass es zum Messen ungeeignet war.

§ 7. Glas.

Will man dünne Blättchen aus Glas zur Erzeugung der Interferenzstreifen verwenden, so verfährt man genau so wie bei Glimmer. Da aber die durch Blasen erhaltenen Glaslamellen immer etwas gewölbt, dabei äusserst spröde und noch viel empfindlicher sind als Glimmerblättchen, so ist das Aufkitten derselben mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Trotz der grössten Sorgfalt, die ich dabei angewandt, ist es mir nur in einem Falle gelungen, ein Blättchen glatt aufzukitten, dasselbe auf der Vorderseite schwach zu versilbern und zum Messen zu verwenden. Da die Interferenzen hier sehr scharf waren, so ist trotz der geringeren Streifenbreite das Resultat (vgl. Tab. VIIa und Fig. 2 der Tafel [p. 482]) ein ziemlich genaues zu nennen. Obgleich deshalb die Abweichungen der Mittelwerthe (vgl. Tab. VIIIb) aus Fig. 2 der Tafel (vgl. p. 482) von den theoretisch berechneten Werthen (Δ in Fig. 2 der Tafel [p. 482]) innerhalb der oben bezeichneten Grenze der Genauigkeit liegen, lassen doch die überall etwas grösseren Werte der gemessenen Phasenbeschleunigungen eine an dem Glasblättchen haftende, verunreinigende Schicht vermuthen.

Tabelle VIIa.

λ	609,25	575,02	543,49	515,19	490,16	467,54	446,50
φ	0,484	0,425	0,425	0,422	0,427	0,426	0,423

Tabelle VIIIb.

λ	650,00	625,00	600,00	575,00	550,00	525,00	500,00	475,00	450,00
φ	—	—	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	0,424	0,422

§ 8. Collodium.

Die Herstellung der Collodiumblättchen von geeigneter Dicke war an sich einfacher und leichter als die der Glimmerblättchen. Eine planparallele Glasplatte g_1 (vgl. Fig. 5) wurde — nachdem sie mit Säure und Alkohol gereinigt und mit frischem Putzleder gerieben worden war — auf einem Tischchen mit Stellschrauben genau horizontal gelegt und mit einer verdünnten Collodiumlösung übergossen. Das Blättchen war dann sehr bald an die Glasplatte angetrocknet.

Um es nun zum Messen bequem verwenden zu können, wurde eine zweite gut gereinigte Glasplatte g_2 in einem Abstand von 1—1,5 mm am Rande mit der ersten (g_1) so verkittet, dass die Collodiumschicht nach innen kam. Nur an einer Stelle des Randes war eine Oeffnung gelassen worden, um später beim Versuch bis zur gewünschten Höhe bequem Quecksilber einfüllen zu können.

Bei dieser Anordnung sind die Interferenzstreifen nicht so scharf wie bei Glimmer und Glas, sondern etwas breiter und schwächer. Wegen der geringen Intensität des an Collodium in Glas zurückgeworfenen Lichtes wurde die Glasplatte g_1 erst schwach versilbert und dann erst mit Collodium überzogen.

Der Durchschnitt einer fertigen Plattencombination ist in Fig. 5 dargestellt. Die Dicke der Silberschicht (1) und die der Collodiumschicht (2) sind dabei im Verhältniss stark vergrössert gezeichnet.

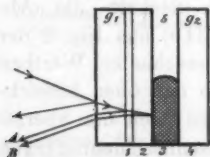


Fig. 5.

Bei der Messung eines so hergestellten Blättchens machte sich aber ein grosser Unterschied gegenüber den Glimmerblättchen bemerkbar. Während bei den letzteren die Interferenzstreifen gleichförmig und parallel der Senkrechten im Fadenkreuz verliefen, waren sie hier überall zickzackförmig, sodass eine sichere Einstellung unmöglich war. Mehrere trotzdem gemachte Versuche, die Phasenänderungen zu bestimmen, bestätigten diese Unmöglichkeit.

Der unregelmässige Verlauf der Interferenzstreifen kommt nun von einer welligen Oberfläche der Collodiumschicht; die Ursache der unebenen Oberfläche vermuthete ich bald in dem

allzuraschen Eintrocknen der Blättchen an der freien Luft. Diese Vermuthung wurde bestätigt. Dadurch nämlich, dass ich die Collodiumschichten zwang, langsamer anzutrocknen, ist es mir gelungen, Blättchen zu erhalten, welche vollständig ebene Oberflächen besaßen und sich vorzüglich zum Messen der Phasenänderungen eigneten. Ein langsames Eintrocknen erreichte ich, indem die Blättchen in einen mit Alkohol und Aether geschwängerten, abgeschlossenen Raum gebracht wurden, der etwa alle drei Stunden für eine Minute geöffnet wurde.

Die Messungen an derartig hergestellten Blättchen sind durchaus zuverlässig. Um so mehr fällt auf, dass die erhaltenen Resultate (Tab. IXa und Fig. 3 der Tafel [p. 482]) erhebliche Abweichungen zeigen gegenüber den theoretisch berechneten (Δ in Fig. 3 der Tafel [p. 482]) und den bereits oben gefundenen Werthen an Glimmer und Glas.

Während nämlich bei den letzteren die Differenz der Phasenbeschleunigung im äussersten Roth gegen die im äussersten Violett höchstens drei Einheiten der zweiten Decimale beträgt, erscheint bei Collodium eine solche von zehn Einheiten derselben Stelle.

Tabelle IXa.

1.	λ	608,37	563,70	524,76	491,15	461,84		
	φ	0,468	0,454	0,427	0,403	0,379		
2.	λ	603,49	573,60	546,25	520,50	497,90	477,00	453,32
	φ	0,484	0,464	0,444	0,455	0,414	0,396	0,374

Tabelle IXb.

Mittelwerthe aus Fig. 3 der Tafel (vgl. p. 482).

λ	650,00	625,00	600,00	575,00	550,00	525,00	500,00	475,00	450,00
φ	—	0,485	0,475	0,462	0,449	0,434	0,416	0,393	0,363

Zur Erklärung dieser grossen Abweichungen blieb nur die Annahme einer verunreinigenden Oberflächenschicht. Ich untersuchte daher zunächst den zur Verdünnung benutzten Aether. Beim Schütteln desselben — es war gewöhnlicher Schwefeläther — mit reinem Quecksilber bemerkte ich einen schwarzen Niederschlag. Hier hatte ich offenbar die Ursache der abweichenden Werthe für die Phasenbeschleunigungen.

Der Director des chemischen Instituts, Herr Prof. Dr. Naumann hatte nun die Freundlichkeit, Versuche anstellen zu lassen, welche ergaben, dass in dem gewöhnlichen Aether Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) vorhanden ist, welches beim Schütteln mit Quecksilber vermuthlich die Bildung von Quecksilbersuboxyden veranlasst. Das Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd geht auch aus einer Arbeit von Poleck und Thümmel¹⁾ hervor, auf die Hr. Prof. Elbs so freundlich war mich aufmerksam zu machen. Die genannten Beobachter haben nachgewiesen, dass der Vinylalkohol ($CH-OH$) ein ständiger Begleiter des Schwefeläthers ist; er ist das Produkt der Oxydation des reinen Aethers durch den atmosphärischen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, welches sich auch in dem Licht ausgesetzten Aether bildet.

Es lag nun nahe, bei der Herstellung der Collodiumschichten solchen Aether zu verwenden, welcher, mit Quecksilber geschüttelt, keinen Niederschlag ergab. Der aus dem chemischen Institut bezogene, über Natrium destillierte und dann filtrirte Aether besass diese Eigenschaft. Diesen benutzte ich zur Verdünnung der vorhandenen Collodiumlösung (reine Collodiumwolle stand mir nicht gleich zur Verfügung).

Die Messung der jetzt erhaltenen Blättchen zeigte nun, dass die Differenz der Phasenänderungen an den beiden Enden des Spectrums zwar etwas abgenommen hatte, aber immerhin noch 6 Einheiten der zweiten Decimale betrug. (Tab. Xa, Fig. 4 der Tafel [p. 482] und Tab. Xb.)

Tabelle Xa.

1.	{	λ	617,50	583,25	517,65	480,06	447,05	
		φ	0,448	0,442	0,445	0,407	0,381	
2.	{	λ	635,65	599,40	567,51	538,00	511,26	487,69
		φ	0,462	0,449	0,430	0,420	0,415	0,400

Tabelle Xb.

Mittelwerthe aus Fig. 4 der Tafel (vgl. p. 482).

λ	650,00	625,00	600,00	575,00	550,00	525,00	500,00	475,00	450,00
φ	0,456	0,452	0,448	0,442	0,435	0,425	0,413	0,400	0,380

1) Poleck und Thümmel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22b. p. 2863. 1889.

Durch Benutzung von reiner und gut getrockneter Collodiumwolle und vollständig reinem Aether gelang es mir dann, die Oberflächenschicht bis auf eine kleine Spur zu entfernen. Dies beweisen die dabei erzielten Resultate, welche in Tab. XIa und Fig. 5 der Tafel (p. 482) zusammengestellt sind und nahezu mit der Theorie übereinstimmen.

Tabelle XIa.

1. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ \varphi \end{array} \right.$	621,20	546,40	486,76						
	0,431	0,403	0,404						
2. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ \varphi \end{array} \right.$	597,75	545,75	501,70	464,80					
	0,432	0,408	0,400	0,401					
3. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ \varphi \end{array} \right.$	618,30	581,55	548,00	518,00	491,50	468,26			
	0,428	0,406	0,406	0,405	0,401	0,400			
4. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ \varphi \end{array} \right.$	626,18	571,25	525,30	486,18					
	0,432	0,414	0,403	0,407					

Tabelle XIb.

Mittelwerthe aus Fig. 5 der Tafel (vgl. p. 482).

λ	650,00	625,00	600,00	575,00	550,00	525,00	500,00	475,00	450,00
φ	—	0,432	0,421	0,413	0,406	0,404	0,403	0,402	0,402

Die grössere Dispersion der in den Tabellen IX und X enthaltenen Phasenbeschleunigungen macht den Eindruck, als ob eine durchsichtige Schicht mit grossen Brechungsexponenten, vielleicht von Quecksilbersuboxyden, sich gebildet hätte, welche eine mit abnehmenden Wellenlängen zunehmende Verzögerung oder abnehmende Beschleunigung verursachen müsste.

Auffallend ist aber die Vergrößerung der Beschleunigung im Rothen gegenüber dem reinen Collodium und Quecksilber. Zu ihrer Erklärung müsste man annehmen, dass die optische Dicke (Summe der auf Luft reducirten Wellenlängen) etwas abgenommen hätte, was ja infolge der chemischen Umsetzung nicht ausgeschlossen ist. Man müsste aber dann zunächst erwarten, dass nach Abfluss des Quecksilbers die Dickenänderung bemerkbar bleibt. Ein von mir daraufhin angestellter Versuch liess diese aber nicht erkennen. Die folgende Construction lehrt nun, dass sie auch nicht unter allen Umständen eintreten muss.

Nehmen wir an, die optische Dicke habe sich nur um $0,03 \lambda$ (λ = Wellenlänge für Roth und Collodium) geändert und die Dicke der störenden Schicht betrage $0,12 \lambda$ (für Roth und

die Schicht); nehmen wir ferner den Brechungsindex der Schicht im Rothen ($\lambda = 650$) gleich 2, im Violetten ($\lambda = 450$)

gleich 2,5 an und setzen wir die im ganzen hinten reflectirte Welle zusammen aus der in der Schicht an Quecksilber (1), der in Collodium an der Schicht (2) und einer zweimal an Quecksilber und einmal in der Schicht an Collodium reflectirten Welle (3) — indem wir diese Zusammensetzung mit Vektoren ausführen, deren Länge durch die Amplituden und deren Richtung durch die Phasen bestimmt werden¹⁾, wobei die Phase 0 für die in Collodium an Luft reflectirte Welle angenommen ist — so erhalten wir (aus Fig. 7) die folgenden Phasenbeschleunigungen: im Rothen 0,49

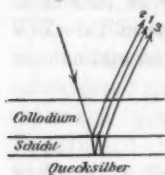


Fig. 6.

im Violetten 0,49 (beob. 0,49), im Violetten 0,34 (beob. 0,36). Die analogen Zusammensetzungen für die spätere Reflexion an Luft nach Ablauf des Quecksilbers ergibt im Rothen eine Phasenänderung von 0,01, im Violetten eine solche von 0,03.

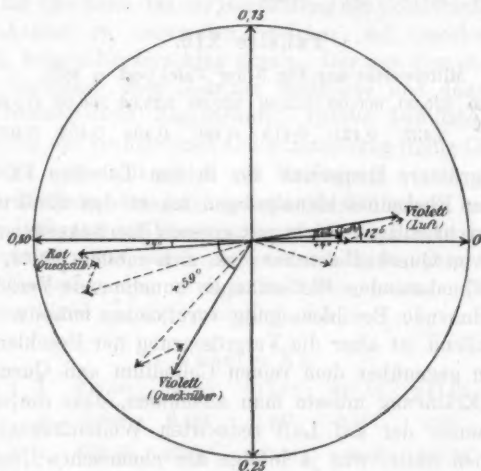


Fig. 7.

(beob. 0,49), im Violetten 0,34 (beob. 0,36). Die analogen Zusammensetzungen für die spätere Reflexion an Luft nach Ablauf des Quecksilbers ergibt im Rothen eine Phasenänderung von 0,01, im Violetten eine solche von 0,03.

1) Vgl. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl. 1. p. 703.

Da die berechnete Dispersion noch 0,02 gegenüber der beobachteten voraus ist, so lässt sich eine andere Annahme machen, für die auch im Violetten die Phasenänderung innerhalb von 0,01 bliebe, also kaum mit Sicherheit festzustellen wäre.

Ob nun wirklich diese Annahmen der Wirklichkeit entsprechen, lässt sich nicht sagen. Die vorstehende Ueberlegung zeigt aber, wie schon durch Annahme ausserordentlich dünner Schichten ($0,06 \lambda$ in Luft = ca. 40 Milliontelmillimeter) sehr auffallende Veränderungen in den Phasenbeschleunigungen und den Dispersionen eintreten können.

Nachträglich hatte Hr. Nennstiel die Freundlichkeit, den Versuch zur Beobachtung der Verschiebung nach Ablauf des Quecksilbers noch einmal anzustellen. Die Blättchen waren noch von mir präparirt und zeigten gute Streifen. Um die Wirkung noch stärker hervortreten zu lassen, hatte ich dem Collodium etwas Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Es wurde nach Abfluss des Quecksilbers eine deutliche Verschiebung nach Roth zu von 0,03 bis 0,05 Streifenbreiten beobachtet.

§ 9. Gelatine.

Um geeignet dünne Gelatineschichten zu erhalten, wurde dasselbe Verfahren eingeschlagen wie bei Collodium. Eine planparallele Glasplatte g_1 (Fig. 5) wurde wieder schwach versilbert und dann mit einer Lösung von Gelatine in destillirtem Wasser übergossen. Durch verschiedene Vorversuche hatte ich festgestellt, dass eine Lösung von 1 g Gelatine in 140 bis 200 g Wasser Blättchen von der Dicke ergab, welche sich am besten für meine Zwecke eigneten. Da nun das Trocknen der Gelatineblättchen an der Luft erheblich langsamer geht, als bei Collodium, so wurden die Oberflächen vollständig eben.

Gleich bei den ersten Messungen der an Luft getrockneten Gelatineschichten tauchte aber eine andere Schwierigkeit auf. Während die Quecksilberinterferenzen immer fast die gleiche Einstellung ergaben, wichen bei manchen Blättchen die drei verschiedenen Einstellungen auf die einzelnen Luftinterferenzen voneinander ab; es schien fast, als ob sich die letzteren etwas nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschoben hätten. Da indess die Interferenzstreifen ziemlich breit und die Ab-

weichungen nicht sehr gross waren, glaubte ich zunächst die Ursache dieser Erscheinung in ungenauen Einstellungen suchen zu müssen.

Um nun zu prüfen, welchen Einfluss ein verschiedener Feuchtigkeitsgehalt der Blättchen auf die Phasenänderungen ausübte, untersuchte ich:

1. gut getrocknete Gelatineblättchen;
2. solche, welche zuerst an der Luft getrocknet waren und dann in einem Raume mit 47 Proc. Feuchtigkeit gelegen hatten;
3. solche, die ebenso in einem Raume mit 82 Proc. Feuchtigkeit gelegen hatten;
4. solche, die nach dem Trocknen an der freien Luft in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ein Maximum der Feuchtigkeit in sich aufgenommen hatten.

Bei diesen Messungen stellten sich zwei Umstände hinderlich in den Weg: erstens die capillare Anziehung der feuchten Gelatine durch Quecksilber — diese habe ich zum Gegenstand eines besonderen Aufsatzes gemacht¹⁾ — und zweitens die Dickenänderung eines Gelatineblättchens mit jeglicher Feuchtigkeitsänderung. Zur Verhütung der letzteren wurden die zum Messen fertigen Blättchen mittelst einer Mischung von Wachs und Colophonium vollständig von der äusseren Luft abgeschlossen. Trotzdem ergab sich bei einem feuchten Gelatineblättchen an der belichteten Stelle ein Dünnerwerden des mit Luft in Berührung stehenden Theiles. Dies kommt, wie eine genauere Untersuchung ergab, durch die erwärmende Wirkung des auffallenden Lichtes, welches eine Feuchtigkeitsabgabe an den eingeschlossenen Luftraum bedingt. Hört die Belichtung auf, so wird die abgegebene Feuchtigkeit an der betreffenden Stelle wieder aufgenommen, was man an dem Wandern der Interferenzstreifen erkennen kann.

Die Dicke eines Gelatineblättchens richtet sich nun, wie auch begreiflich, nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Luftraumes, in welchem es sich befindet. Da eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Dicke eines Blättchens von dem Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft für vorliegenden Versuch zu

1) H. Wallbott, Wied. Ann. 68. p. 496. 1899.

weit geführt hätte, so habe ich durch eine andere Anordnung annähernde Messungen in dieser Hinsicht angestellt.

Ein schwach keilförmiges Gelatineblättchen wurde auf dem verschiebbaren Schlitten eines horizontal gestellten Comparators befestigt und im reflectirten Natriumlicht mit einem feststehenden Mikroskop beobachtet, in dessen Ocular eine Marke in Gestalt eines feinen Diamantstriches in Glas angebracht war. Durch Verschiebung des Schlittens mittels einer Mikrometerschraube konnte dann dieser Strich auf die Mitte der Interferenzstreifen bis auf $\frac{1}{10}$ mm genau eingestellt werden.

Zunächst habe ich bei einem an eine Glasplatte ange-trockneten Blättchen durch allmähliche Aenderung der Feuchtigkeit im Messraume von 63 Proc. (bei $17,8^{\circ}\text{C.}$) auf 75 Proc. (bei $20,3^{\circ}\text{C.}$) an einem dunklen Streifen eine Verschiebung von $\frac{1}{6}$ Streifenbreite nach dem dünneren Ende des Blättchens hin beobachtet. Da die Dicke des Blättchens an der beobachteten Stelle 7 Wellenlängen betrug, so ist durch eine Vermehrung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft um 12 Proc. eine Zunahme von $\frac{1}{10}$ Wellenlänge oder von $\frac{1}{70}$ der ganzen Dicke eingetreten.

Um nun auch die Dickenänderung in anderer Richtung zu beobachten, wurde dasselbe Blättchen in einen mit Wasserdampf nahezu gesättigten Raum gebracht; nach etwa zwei Tagen wurde es rasch herausgenommen und in die frühere Lage gebracht. Beim Wiedertrocknen an der Luft ergab sich ebenfalls eine Verschiebung von $\frac{1}{6}$ Streifenbreite, jetzt aber nach dem dickeren Ende des Blättchens hin; der Messraum hatte eine relative Feuchtigkeit von 60 Proc. bei $20,9^{\circ}\text{C.}$

Nun wurde noch das Blättchen mittels Phosphorsäureanhydrid gut getrocknet und dann wieder in Luft gebracht; hierbei ergab sich in ähnlicher Weise eine Dickenzunahme von $\frac{1}{12}$ Wellenlänge, d. h. eine solche von $\frac{1}{84}$ der ganzen Dicke bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 Proc. und einer Temperatur von $15,7^{\circ}\text{C.}$

In den beiden letzten Fällen sind die Werthe für die Dickenänderungen sicher zu klein ausgefallen, da immerhin eine gewisse Zeit bis zur ersten Einstellung vergeht.

Nachdem ich so die auftretenden Schwierigkeiten ihrem Wesen nach erkannt hatte, war es meine nächste Aufgabe, nun

die in Wirklichkeit eintretenden Phasenbeschleunigungen zu messen.

Da bei vollständig getrockneten, vom äusseren Luftraum abgeschlossenen Blättchen die beobachteten Werthe (0,43 bis 0,45) immer etwas grösser wurden als die theoretisch berechneten, habe ich die Versuche fortgesetzt, bis es mir nach längerem Bemühen gelungen ist, einen so dichten Abschluss zu bekommen, dass keine Feuchtigkeit mehr eindringen konnte. Wie aus Tab. XIIIa, Fig. 6 der Tafel (p. 482) und Tab. XIIIb ersichtlich, stimmt das Resultat der Messung mit der Theorie überein, soweit es eben die Genauigkeit der Methode zulässt.

Tabelle XIIIa.

λ	613,14	559,97	514,7	477,12
ψ	0,410	0,402	0,411	0,408

Tabelle XIIIb.

Mittelwerthe aus Fig. 6 der Tafel (vgl. p. 482).

λ	650,00	625,00	600,00	575,00	550,00	525,00	500,00	475,00	450,00
ψ	—	0,405	0,406	0,407	0,408	0,409	0,410	0,411	—

Bei feuchter Gelatine ist die Bestimmung der Phasenänderungen in verschiedenen Theilen des Spectrums an demselben Blättchen kaum möglich, weil sich die Luftinterferenzen durch das Belichten sofort verschieben.

Die Messung der Phasenbeschleunigung an einer Stelle habe ich durch folgende Anordnung versucht. Nach Einstellung auf die Quecksilberinterferenzen liess ich das Quecksilber durch ein unten angebrachtes Röhrchen ausfliessen und stellte sofort auf die Luftinterferenzen ein. Da sich dieselben sehr schnell verschoben, kann nur die erste Einstellung verbürgt werden; diese ergibt aber eine Phasenbeschleunigung von 0,456 bei einer Wellenlänge von 626,78 μ .

Nehmen wir an, auch dieser zuerst gemessene Streifen hätte sich bis zur Messung schon etwas verschoben, so erhalten wir für die Beschleunigung einen noch grösseren Werth. Jedenfalls haben wir hier ebenso wie im Folgenden keine Uebereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werthen.

Um endlich auch bei den an Luft getrockneten Blättchen brauchbare Resultate zu erzielen, liess ich den zum Messen fertigen und an einer Stelle offenen Trog einen halben Tag lang vorher in dem Messraume liegen. Es wurde dann zuerst auf die Luftinterferenzen eingestellt und, da sich während einer halben Stunde keine Verschiebung ergab, wurde Quecksilber eingefüllt und die eingetretene Verschiebung der Interferenzen gemessen.

Ein anderer Weg war der, dass zuerst auf die Quecksilberinterferenzen und dann nach Ablauf des Quecksilbers schnell auf die Luftinterferenzen eingestellt wurde. Auch hierbei ergab sich keine Aenderung der letzteren.

Die Ergebnisse dieser Messungen (Tab. XIVa, Fig. 7 der Tafel [p. 482] und Tab. XIVb) sehen denen an unreinem Collodium sehr ähnlich. Es ergibt sich daraus, dass bei nicht ganz trockenen und bei feuchten Gelatineblättchen die kleiner gefundenen Werthe der Phasenbeschleunigungen auch in einer Oberflächenschicht ihren Grund haben, welche durch Trocknen der Blättchen ferngehalten werden kann.

Tabelle XIVa.

1.	$\left\{ \begin{array}{lll} \lambda & 575,50 & 514,27 \\ \varphi & 0,461 & 0,434 \end{array} \right.$	2.	$\left\{ \begin{array}{lll} \lambda & 615,34 & 532,4 \\ \varphi & 0,455 & 0,425 \end{array} \right.$	$469,47 \}$	$f/f_0 = 0,70$
3.	$\left\{ \begin{array}{lll} \lambda & 635,00 & 591,95 \\ \varphi & 0,491 & 0,477 \end{array} \right.$	$555,05$	$521,75$	$493,15 \}$	$f/f_0 = 0,80$
		$0,459$	$0,434$	$0,395$	

Hierbei bedeutet f/f_0 die jeweilige relative Feuchtigkeit der Luft in dem Messraume.

Tabelle XIVb.

Mittelwerthe aus Fig. 7 der Tafel (p. 482).

λ	650,00	625,00	600,00	575,00	550,00	525,00	500,00	475,00	450,00
φ	—	0,476	0,470	0,458	0,446	0,431	0,413	0,393	0,373

Im Anschluss hieran möchte ich noch die vielleicht nicht uninteressante Thatsache mittheilen, dass bei einem feuchten Gelatineblättchen innerhalb eines Tages das darin stehen gebliebene Quecksilber durch die etwa 10 Wellenlängen dicke

Gelatineschicht hindurch auf die dünne Silberschicht eingewirkt hatte, sodass dieselbe durchsichtig war.

Da es nun unwahrscheinlich ist, dass das Quecksilber als Metall durchdiffundirt, ist man gezwungen anzunehmen, dass sich Quecksilberverbindungen gebildet haben, welche die Gelatineschicht durchdringen können. Diese Thatsache spricht auch dafür, dass sich sofort infolge einer chemischen Einwirkung des Quecksilbers auf die feuchte Schicht eine Oberflächenschicht bildet, welche die oben angeführten, abweichenden Werthe der Phasenänderung bedingt.

§ 5. Zusammenstellung der Resultate.

Zum Schlusse seien nochmals die in vorliegender Arbeit erzielten Resultate kurz zusammengefasst:

1. Unter Benutzung von Glimmer mit frischen Spaltflächen, Glas, vollständig reinem Collodium und gut getrockneter Gelatine als durchsichtigen Medien besteht zwischen den beobachteten Phasenänderungen des Lichtes an Quecksilber und den theoretisch berechneten Werthen nur ein geringer Unterschied, welcher meist innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt.

Bei Glimmer, an welchem ich die meisten Beobachtungen gemacht habe, ergeben sich für die vier Fraunhofer'schen Linien *C*, *D*, *E*, *F* die in der folgenden Tabelle enthaltenen Mittelwerthe der Phasenbeschleunigungen.

Tabelle XV.

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
λ	656	589	527	486
φ	0,417	0,413	0,405	0,395

Auch ist bei allen Messungen eine kleine Abnahme der Phasenbeschleunigung nach dem violetten Ende zu bemerkbar; es stimmt dies überein mit dem Sinne der von Drude aufgestellten Dispersion des Quecksilbers.

Hieraus folgt, dass die metalloptische Theorie für die Phasenänderung des Lichtes an dicken Quecksilberschichten als durch die Erfahrung bestätigt anzusehen ist.

2. Die Abweichungen der Phasenbeschleunigungen an nicht ganz reinem Collodium, an älteren Glimmerblättchen und an nicht ganz trockenen Gelatineblättchen sind auf verunreinigende

Oberflächenschichten zurückzuführen, welche sich zwischen das durchsichtige Medium und das Quecksilber drängen. Der Beweis dafür liess sich bei Collodium dadurch erbringen, dass durch Benutzung von stufenweise reinerem Collodium auch die Abweichungen von der Theorie stufenweise geringer wurden.

Jene Oberflächenschichten bewirken eine grössere Dispersion der Phasenverzögerungen derart, dass die letzteren im Rothen grösser und im Violetten ein wenig kleiner werden.

Giessen, Physik. Inst. d. Univ.

(Eingegangen 23. März 1899.)

**5. Ein optischer Nachweis der zur Wand
senkrechten Componente der Oberflächenspannung;
von Heinrich Wallbott.**

1. Bei der Messung der Phasenänderung des Lichtes an Quecksilber¹⁾ nach der Wernicke'schen Methode durch Vergleichung der Interferenzstreifen im Spectrum des in dünnen Blättchen hinten zum Theil an Luft, zum Theil an Quecksilber reflectirten Lichtes wurde ich auf eine neue Erscheinung geführt. Bei der Messung eines feuchten, vollständig abgeschlossenen Gelatineblättchens bemerkte ich zuerst eine Phasenbeschleunigung von etwa 0,4; gleich nachher war aber keine Verschiebung der beiden Systeme von Interferenzstreifen zu erkennen. Stellte ich nun wieder auf eine neue Grenze ein, so wiederholte sich dieser Vorgang: zuerst Verschiebung von 0,4, dann Kleinerwerden derselben bis zu 0. Um der Erscheinung auf den Grund zu gehen, betrachtete ich dann das Blättchen im Natriumlicht mit blossem Auge. Hier zeigte sich nun folgendes:

Die durch Reflexion des Natriumlichtes entstehenden Interferenzstreifen waren bei frischer Grenze (Quecksilber — Luft) wie gewöhnlich in die beiden gegeneinander verschobenen Systeme getrennt; sogleich aber sah man, wie die Luftinterferenzen an der Grenze nach dem dünneren Ende des Blättchens — es war schwach keilförmig — abgebogen wurden, sodass ungefähr das in Fig. 1 wiedergegebene Bild entstand. Die Ablenkung war auf einer Strecke von 5—6 mm sichtbar. Drehte ich nun das Blättchen etwas, sodass die Grenzlinie mit Quecksilber bedeckt wurde, so trat an deren Stelle eine Bruchlinie *b* der Quecksilberinterferenzen auf und die Luftinterferenzen wurden von neuem abgebogen. (Vgl. Fig. 1 a.)

1) Vgl. H. Wallbott, Wied. Ann. 68. p. 471. 1899.

Durch fortgesetzte, ruckweise Aenderung der Grenzlinie konnte ich die eigenthümlichsten Knickungen der Quecksilberinterferenzen beobachten. (Vgl. Fig. 1 b.) Sie dauerten etwa 2—3 Minuten an, um dann allmählich wieder zu verschwinden.

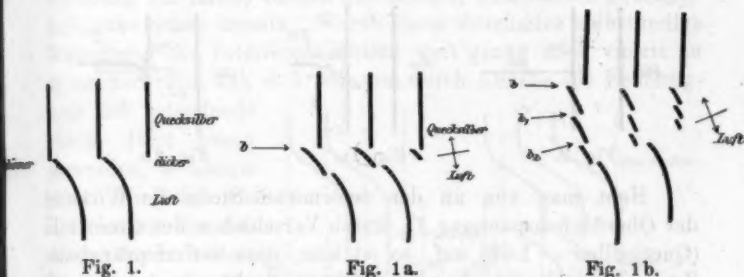


Fig. 1.

Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

Aenderte ich dagegen die Grenzlinie derart, dass sich das Quecksilber von ihr entfernte und sie ganz mit Luft in Berührung kam, so ging die Abbiegung an der ersten Stelle in kürzester Zeit wieder zurück.

Offenbar haben wir es hier mit einer Capillaritätserscheinung zu thun. Das Abbiegen der Luftinterferenzen nach dem dünneren Ende des Blättchens hin bedeutet einfach ein Dickerwerden des betreffenden Theiles; dieses ist aber leicht zu erklären, wenn man die wirkenden Kräfte mit einander vergleicht.

In dem Punkte *A* (Fig. 2), in welchem feuchte Gelatine (1), Quecksilber (2) und Luft (3) zusammentreffen, wirken im Sinne der Pfeile drei Kräfte, welche den Oberflächenspannungen T_{13} , T_{12} , T_{23} proportional sind. Da nun hier T_{13} bedeutend grösser ist als T_{12} , so erfährt das Quecksilber sofort eine capillare Depression und die Spannung T_{23} erhält die in Fig. 2 a angedeutete Richtung.

Bezeichnen wir die ursprüngliche Richtung von T_{23} (Fig. 2) als horizontal und die dazu senkrecht gezeichnete als vertical, so ist in der letzteren jetzt Gleichgewicht vorhanden, wenn $T_{12} = T_{13} + T_{23} \cdot \cos \alpha$ ist.

In horizontaler Richtung bleibt jetzt nur noch die Wirkung der zur Wand senkrechten Componente $T_{23} \cdot \sin \alpha$, welche gewöhnlich durch die Festigkeit der Wand aufgehoben wird. Hier ist es anders. Die Moleküle der feuchten und verhältnissmässig leicht beweglichen Gelatine folgen dem auf sie ausgeübten

Zuge, und dadurch entsteht an der Grenze die beobachtete Verdickung. (Fig. 2b). Gleichgewicht tritt erst dann wieder ein, wenn im Punkte A die Summe der horizontalen Componenten von T_{13} und T_{13} (Fig. 2b) der Kraft $T_{23} \cdot \sin \alpha$ gleichkommt.

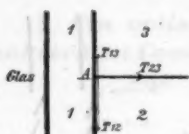


Fig. 2.



Fig. 2a.



Fig. 2b.

Hebt man nun an der deformirten Stelle die Wirkung der Oberflächenspannung T_{23} durch Verschieben der Grenzlinie (Quecksilber — Luft) auf, so ist klar, dass der ursprüngliche Zustand durch die alleinige Wirkung der horizontalen Componenten von T_{13} und T_{13} wieder eintreten muss.

Bei erneuter Untersuchung mit dem Spectrometer konnte ich von einem Abbiegen der Luftinterferenzen nichts bemerken; dagegen trat hier die andere, schon früher gefundene Erscheinung auf. Die Luftinterferenzen verschoben sich parallel mit sich selbst nach dem violetten Ende zu, entsprechend einem Dünnerwerden der mit Luft in Berührung stehenden Gelatine.

Die Vermuthung, dass die Capillaritätserscheinung an der Grenze (Quecksilber—Luft) deshalb nicht zu bemerken war, weil das Dünnerwerden des Blättchens durch Feuchtigkeitsabgabe über das Dickerwerden durch capillare Kräfte überwiegt, habe ich in der That durch folgenden Versuch bestätigt gefunden.

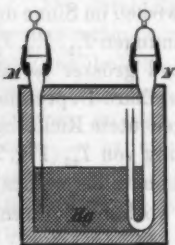


Fig. 3.

Beim Aufkitten der zweiten Glasplatte wurden zwei Glasröhrchen M und N (Fig. 3) mit eingekittet; jedes von ihnen wurde mittels eines Stückchens Gummischlauches und eines passenden Glasstopfels luftdicht abgeschlossen. Mit ihrer Hülfe konnte dann zu einer beliebigen Zeit leicht und bequem Quecksilber eingefüllt und sofort wieder ein luftdichter Abschluss hergestellt werden. Während durch M Quecksilber eingefüllt wurde, konnte durch N die dadurch verdrängte Luft entweichen.

Durch diese Vorrichtung gelang es mir, die beiden Erscheinungen voneinander zu trennen. Nachdem das Ganze genügend lange in einem möglichst feuchten Raume gelegen hatte, wurde beim Herausnehmen auch die vorher gelassene Oeffnung am Rande schnell geschlossen, damit keine Feuchtigkeit entweichen konnte. Waren dann durch eine halbstündige Belichtung die Interferenzstreifen weit genug nach violett zu gewandert (Fig. 4a), d. h. war erst durch Abgabe von Feuchtigkeit die betreffende Stelle dünn genug geworden, so konnte durch Einfüllen von Quecksilber das Abbiegen der Luftinterferenzen nach dem rothen Ende hin, d. h. die bereits im Natriumlicht beobachtete Capillaritätserscheinung wahrgenommen werden. (Vgl. Fig. 4b.)

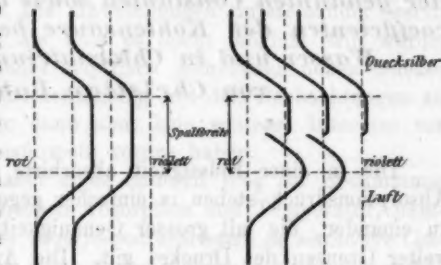


Fig. 4a.

Fig. 4b.

Es ist dies meines Wissens der erste unmittelbare, experimentelle Nachweis der zur Wand senkrechten Componente der Oberflächenspannung.

Giessen, Physik. Inst. d. Univ.

(Eingegangen 23. März 1898.)

**6. Definition und Methode zur Bestimmung
der Invasions- und Evasionscoefficienten bei der
Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe
der genannten Constanten sowie der Absorptions-
coefficienten der Kohlensäure bei Auflösung in
Wasser und in Chlornatriumlösungen;
von Christian Bohr.**

Die in einer Flüssigkeit absorbirte Gasmenge und der Absorptionsdruck stehen in einfacher gegenseitiger Beziehung zu einander, die mit grosser Genauigkeit innerhalb ziemlich weiter Grenzen des Druckes gilt. Die Annahme liegt daher nahe, dass für die Auflösung der Gase in Flüssigkeiten überhaupt einfache Gesetze gelten, und es muss auffallen, dass es nicht gelungen ist, einen rationellen Zusammenhang zwischen der absorbirten Gasmenge und der Temperatur nachzuweisen, und dass man sich auf diesem Gebiete mit Interpolationsformeln begnügen musste. Freilich scheint die früher von mir aufgestellte Relation¹⁾ $\alpha(T \div n) = K$ wegen ihrer Gültigkeit für die Absorption sowohl in Alkohol als in Wasser der weit überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Gase und wegen des zwischen der Constante n und der Quadratwurzel aus der Moleculzahl stattfindenden Verhältnisses etwas mehr als eine blosser Interpolationsformel zu sein; ihre physikalische Bedeutung ist aber nicht klar, und sie gilt für alle Gase nur für ein Temperaturintervall von hoch gerechnet 0° — 40° C. Indess erschien sie mir doch als brauchbarer Ausgangspunkt fernerer Untersuchungen in Betreff der Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur, und ich suchte nun vorerst den Absorptionscoefficienten eines einzelnen Gases, der Kohlensäure, möglichst genau zu bestimmen, um Aufschluss darüber zu er-

1) C. Bohr, Wied. Ann. 62. p. 644. 1897.

halten, ob die Formel in dem oben genannten Temperaturintervalle innerhalb der Versuchsfehler gültig sei, sodass n und K als wirkliche Constanten zu betrachten wären, oder ob diese letztgenannten Grössen mit der Temperatur stetig variirten. Wie aus den im Abschnitt I dieser Abhandlung mitgetheilten Bestimmungen ersichtlich werden wird, erwies sich, dass n bei steigender Temperatur fortwährend anwuchs, wenn an verschiedenen Orten der Temperaturscala auch in ungleichem Maasse. Die Abweichungen untereinander waren zwar nicht grösser, als dass es leicht möglich sein würde, durch Hinzufügung eines empirisch gefundenen neuen Gliedes die Formel zur Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zu bringen; diese würde dann aber kein weiteres Interesse vor anderen Interpolationsformeln voraus haben.

Ich versuchte daher einen anderen Weg zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Absorption und Temperatur, nämlich die *Auflösung des Absorptionscoefficienten in einfachere Constanten*. Hierbei ging ich von der allgemein verbreiteten Ansicht aus, dass eine Flüssigkeit, in welcher eine Gasart aufgelöst ist, fortwährend Gasmoleculé abgibt und zugleich aufnimmt, und dass die Sättigung der Flüssigkeit unter einem gegebenen Absorptionsdrucke durch einen Zustand des Gleichgewichtes bestimmt ist, während dessen die Menge des in einer Zeiteinheit in die Flüssigkeit eindringenden Gases ebenso gross ist wie die des aus derselben entweichenden. Die theoretische und experimentelle Bestimmung der Bedingungen für das Entweichen von Gasarten aus einer Flüssigkeit (im Folgenden *Evasion* genannt) und für deren Eindringen (*Invasion*) in dieselbe findet ihre Behandlung in den Abschnitten II und III. Es wird meines Erachtens hieraus hervorgehen, dass die Auflösung des Absorptionscoefficienten in Invasions- und Evasionscoefficienten in mehreren Punkten ein besseres Verständniss des Processes bei der Auflösung der Gase in Flüssigkeiten giebt; zugleich wird es sich erweisen, dass die Formel $\alpha(T \div n) = K$ trotz ihrer begrenzten und annähernden Gültigkeit dennoch eine physikalische Bedeutung besitzt.

I. Absorptionscoefficienten der Kohlensäure in Wasser und Chlornatriumlösungen zwischen 0° und 60° C.

Die Absorption der Kohlensäure in Wasser wurde früher von Bunsen¹⁾ zwischen 0° und 20° C., sowie mit Bezug auf einzelne Temperaturen von Setschenow²⁾, Zuntz³⁾, Bohr und Bock⁴⁾ und Prytz⁵⁾ bestimmt. Ebenso wie sich früher in Betreff der meisten anderen Gase erwiesen hat, wird aus dem Folgenden in Betreff der Kohlensäure hervorgehen, dass in Bunsen's fundamentalen Untersuchungen keine unseren Zwecken genügende Genauigkeit erstrebt wurde; besonders bei 0° ist die Abweichung der Bunsen'schen Zahlen (1,797) von den unsrigen (1,713) eine bedeutende, was seine Erklärung darin findet, dass Bunsen's Bestimmung für diese Temperatur extrapoliert ist. Die Uebereinstimmung mit Setschenow, Zuntz und Prytz ist recht befriedigend. Was die Absorption der Kohlensäure in Salzlösungen betrifft, liegen Bestimmungen von Setschenow und Mackenzie⁶⁾ vor. Es schien mir zweckmässig, auch diese zu ergänzen, wesentlich weil es für meinen Zweck nothwendig war, gerade von einigen bestimmten Concentrationsgraden von Chlornatriumlösungen den Absorptionscoefficienten zwischen 0° und 60° C. zu kennen, weil diese Lösungen im Folgenden zu Invasions- und Evasionsversuchen benutzt werden.

Die angewandte Methode war folgende: Die Flüssigkeit, deren Temperatur in einem Wasserbade constant gehalten wurde, liess ich bis zur Sättigung von Kohlensäure durchströmen; darauf wurde eine passende Menge der Flüssigkeit in einen luftleeren Recipienten aufgesaugt und mittels Wägens bestimmt. Hiernach wurde der Recipient mittels einer Hagen'schen Pumpe ausgepumpt und die Kohlensäure volumetrisch gemessen. Nach Abzug des Gewichtes der Kohlensäure wurde die abgewogene Menge der Flüssigkeit mittels des zugleich bezüglich der Absorptionstemperatur pyknometrisch bestimmten

1) R. Bunsen, Liebig's Ann. 93. p. 1. 1855.

2) J. Setschenow, Mém. de St-Petersb. 22 u. 26. 1876. 1879.

3) N. Zuntz, Inaug.-Dissert. Bonn 1868.

4) C. Bohr u. J. Bock, Wied. Ann. 44. p. 318. 1891.

5) K. Prytz, Wied. Ann. 54. p. 130. 1895.

6) J. Mackenzie, Wied. Ann. 1. p. 438. 1877.

specifischen Gewichtes aufs Volumen reducirt. Der Absorptionscoefficient (α) wurde nun als die Anzahl Cubikcentimeter Kohlensäure berechnet, die bei 0° und 760 mm in 1 ccm der Flüssigkeit aufgenommen gewesen war. Von den technischen Einzelheiten erwähne ich nur, dass die Sättigungszeit nicht zu kurz gemacht werden darf; bei unseren Versuchen war bei 0° eine sechsstündige, bei höheren Temperaturen eine vierstündige Durchströmung erforderlich. Zugleich muss man das Gas aufs genaueste vorwärmen und ihm, *bevor* es in die absorbirende Flüssigkeit eintritt, die nämliche Wasserdampfension wie dieser geben. Der Einfluss mangelhafter Erwärmung wird im Abschnitt III näher betrachtet werden, wo auch die Bedeutung der Durchströmungszeit für die Resultate zu behandeln ist. Die volle Bedeutung der vollständigen Erwärmung des Gases, *bevor* es in die Flüssigkeit eintritt, wurde mir erst beim Abschlusse der Versuche klar; davon rührt es gewiss her, dass bei den Doppelbestimmungen unserer Versuche der Fehler 1 % des Werthes erreicht, trotzdem mit Ausnahme eben des Durchströmungsprocesses alle anderen Bestimmungen (das Wägen, das Pumpen und die Gasanalyse) zum Aufstellen der Forderung berechtigten, dass der Fehler ein weit geringerer werde.

Bei der Ausführung aller Versuche sowohl in diesem als im folgenden Abschnitte wurde ich von Hrn. D. la Cour unterstützt.

Ueber die *Absorption der Kohlensäure in Wasser* wurden folgende Versuche angestellt. T_p bezeichnet die Temperatur in ° C., α den Absorptionscoefficienten. Sämmtliche Bestimmungen sind hier und bei den Chlornatriumlösungen die Mittelzahlen doppelter Versuche.

T_p	α	T_p	α	T_p	α	T_p	α
0,1	1,7062	14,8	1,0232	26,2	0,7314	43,9	0,4905
3,8	1,4922	18,9	0,9128	31,1	0,6487	49,8	0,4382
6,8	1,3411	21,2	0,8497	37,3	0,5629	61,4	0,3508
12,3	1,0985	22,6	0,8137	40,4	0,5304		

Durch Interpolation erhält man hieraus nachstehende Tabelle.

Tabelle über die Absorption der Kohlensäure in Wasser.

T_p	α	T_p	α	T_p	α	T_p	α
0	1,713	10	1,194	19	0,902	28	0,699
1	1,646	11	1,154	20	0,878	29	0,682
2	1,584	12	1,117	21	0,854	30	0,665
3	1,527	13	1,083	22	0,829	35	0,592
4	1,473	14	1,050	23	0,804	40	0,530
5	1,424	15	1,019	24	0,781	45	0,479
6	1,377	16	0,985	25	0,759	50	0,436
7	1,331	17	0,956	26	0,738	55	0,394
8	1,282	18	0,928	27	0,718	60	0,359
9	1,237						

Der Absorptionscoefficient der Kohlensäure wurde ferner in einer Lösung reinen *Chlornatriums* bestimmt, von welcher 100 g 6,523 g Chlornatrium enthielten. Da das spezifische Gewicht bei 13,3° gleich 1,0554 war, enthielten 100 ccm 6,85 g NaCl. Die Wasserdampfension ist nach Wüllner berechnet.

Die angestellten Versuche waren folgende:

T_p	α	T_p	α
0,1	1,2292	29,0	0,5299
10,3	0,8676	40,0	0,4138
20,8	0,6523	52,2	0,3200

Hieraus erhält man durch Interpolation folgende Tabelle.

Tabelle über die Absorption der Kohlensäure in einer 6,52 proc. Chlornatriumlösung.

T_p	α	T_p	α
0	1,234	30	0,517
5	1,024	35	0,460
10	0,875	40	0,414
15	0,755	45	0,370
20	0,664	50	0,335
25	0,583	55	0,305

In einer anderen Chlornatriumlösung von 17,622 Gewicht-procent wurde der Absorptionscoefficient der Kohlensäure eben-

falls bestimmt. Das spezifische Gewicht erwies sich bei 12,3° als 1,1308; 100 ccm enthielten also 19,927 g NaCl.

Es wurden mit dieser Flüssigkeit folgende Versuche angestellt:

T_p	α	T_p	α
0	0,6782	41,2	0,2573
12	0,4783	49,1	0,2180
21,2	0,3824	62,0	0,1809
29,8	0,3202		

woraus sich durch Interpolation folgende Tabelle berechnen lässt.

Tabelle über die Absorption der Kohlensäure in einer 17,62 proc. Chlornatriumlösung.

T_p	α	T_p	α
0	0,678	35	0,288
5	0,577	40	0,263
10	0,503	45	0,235
15	0,442	50	0,215
20	0,393	55	0,198
25	0,352	60	0,183
30	0,319		

Im Folgenden werden wir, um einen Vergleich mit anderen Bestimmungen anzustellen, von denjenigen Werthen von n Gebrauch machen müssen, welche sich aus der Formel

$$\alpha(T \div n) = K,$$

wo α den Absorptionscoefficienten, T die absolute Temperatur, n und K Constanten bezeichnen, mittels oben angeführter Absorptionscoefficienten für Kohlensäure in Wasser und in den beiden Chlornatriumlösungen ausrechnen lassen. In nachstehender Tabelle werden deshalb die Werthe von n , berechnet als

$$n = \frac{\alpha T + \alpha_1 T_1}{\alpha + \alpha_1},$$

für 0 und 5°, 5 und 10°, 10 und 20° etc. angegeben.

Werthe von n für

T_p	Wasser	6,5 % NaCl	17,6 % NaCl
0 } 5 }	248,5	248,5	244,4
5 } 10 }	252,0	248,8	244,8
10 } 20 }	255,2	251,7	247,4
20 } 30 }	261,7	258,0	249,8
30 } 40 }	263,7	262,6	256,2
40 } 50 }	266,8	271,1	268,3
50 } 60 }	277,1	—	265,1

II. Bestimmung des Evasionscoefficienten der in Wasser und in Chlornatriumlösungen aufgelösten Kohlensäure.

Um die Menge Gas zu bestimmen, die unter gegebenen Verhältnissen aus der Flüssigkeit entweicht, machen wir die Annahme, die sich unten als mit unseren Versuchen übereinstimmend erweisen wird, dass Evasion und Invasion völlig voneinander unabhängig vorgehen; ferner wird angenommen, dass Evasion und Invasion der Grösse der Oberfläche proportional stattfinden.

Für die hier behandelten Drucke und Temperaturen gilt das Henry'sche Gesetz¹⁾; nehmen wir nun an, dass die Invasion dem Absorptionsdrucke proportional vorgeht, so muss die Evasion der in der Flüssigkeit enthaltenen absorbirten Kohlensäuremenge proportional sein und umgekehrt, da die absorbirten Gasmengen sonst dem Drucke nicht proportional sein können. Sofern man von der übrigens sehr wahrschein-

1) Vgl. hierüber W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. 1. p. 620. 1891. Für niedrige Drucke finden sich Versuche, welche zeigen, dass die Absorption der Kohlensäure das Henry'sche Gesetz befolgt, in einem Aufsatz des Verfassers, in den Beitr. z. Physiol. C. Ludwig gewidmet, p. 164. 1887.

lichen Voraussetzung ausgehen will, dass die Invasion dem Drucke proportional geschieht, kann man, so wie Perman¹⁾ dies that, die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für verschiedene Gasarten prüfen, indem man die Menge Gas bestimmt, die während gleich langer Zeiträume aus einer Flüssigkeit entweicht, welche verschiedene Mengen absorbirter Gase enthält. Für unsere Zwecke müssen wir indess Verhältnisse wählen, unter welchen das Henry'sche Gesetz erweislich gültig ist, und dadurch die Richtigkeit unserer Voraussetzungen prüfen, dass wir nachweisen, *entweder* dass die Invasion dem Absorptionsdrucke, *oder* dass die Evasion der absorbirten Gasmenge proportional ist. Letzteren Weg muss man beim experimentellen Verfahren einschlagen, wenn man, was das Richtigste ist, es versuchen will, soweit thunlich die Evasion und die Invasion voneinander unabhängig zu bestimmen.

Wir denken uns nun eine Flüssigkeit mit constantem Volumen und constanter Oberfläche und nennen diejenige Kohlensäuremenge, die wir zu gegebener Zeit in der Flüssigkeit absorbirt finden, x_0 ; wird hierauf während eines Zeitraumes von t Minuten kohlensäurefreies Gas mit hinlänglicher Geschwindigkeit über die Oberfläche hin gesaugt, indem die Flüssigkeit ununterbrochen vollständig gemischt wird, und findet man darauf, dass die Kohlensäuremenge in der Flüssigkeit x beträgt, so können wir die Evasionsconstante (b) oder die Kohlensäuremenge bestimmen, die in einer Minute durch die gegebene Oberfläche der Flüssigkeit entweicht, wenn die in der gesammten Flüssigkeit absorbirte Kohlensäuremenge = 1 gesetzt wird.

Unter der Voraussetzung, dass die zu jeder Zeit entweichende Menge Kohlensäure der in der Flüssigkeit enthaltenen proportional ist, haben wir nämlich

$$dx = \div b x dt,$$

woraus

$$t = \int_{x_0}^x \frac{dx}{-bx}$$

oder

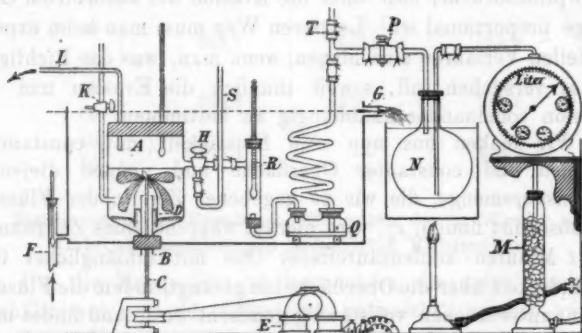
$$b = \frac{\log x_0 \div \log x}{t \log . e}.$$

1) E. Perman, Journ. of the chem. society. 67 u. 68. 1895.

Ist die Menge der Kohlensäure in der Flüssigkeit $= x$, so beträgt die in einer Minute entweichende Gasmenge $x b$.

Um auf experimentellem Wege zu prüfen, ob obige Formel brauchbar sei, und in bejahendem Falle den numerischen Werth für b festzustellen, wurde folgende Methode angewandt.

Die Flüssigkeit befindet sich im Gefässe A (vgl. die Figur), das nach unten mit der an beiden Enden offenen Glasröhre B versehen ist. Durch diese Röhre passiert die Axe C einen mit Platinflügeln versehenen Rührer, der zum Mischen der Flüssigkeit dient. An der Axe des Rührers ist die nach unten



offene Glasglocke D angebracht, die in das am Boden von A angebrachte Quecksilber hineinragt; hierdurch ist die Flüssigkeit unten abgesperrt, während zugleich die freie Beweglichkeit des Rührers gesichert ist. Der Rührer wird durch den Elektromotor E in Bewegung gesetzt. An der Wand des Glases A sind zwei in der Figur nicht angegebene, schräg gestellte Platinschienen angebracht, die vom Boden bis fast zur Oberfläche der Flüssigkeit reichen; diese Platinschienen, längs denen die Flügel des Rührers die Theilchen der Flüssigkeit an die Oberfläche hinantreiben, sind für die vollkommene Mischung der Flüssigkeit von entscheidender Bedeutung.

Das Gefäß A steht in einem grösseren Wasserbehälter, durch welchen ein ununterbrochener, bei F ein- und bei G aus tretender Wasserstrom geht. Der Wasserstrom wird bis zur erwünschten Temperatur erwärmt, indem er Röhren durchfließt, die durch Gasflammen erhitzt werden. Auf diese

Weise lässt die Temperatur sich genau reguliren; bei Anwendung einer Temperatur von 0° füllt man den Behälter mit zertossenem Eis, und das Schmelzwasser findet dann Abfluss durch *F*.

Die übrigen Theile des Apparates werden im Folgenden zugleich mit dem Verlauf eines Versuches besprochen. Nachdem eine gemessene Menge der Flüssigkeit in *A* gebracht ist, wird durch die Röhre *K* Kohlensäure eingeleitet; die Kohlensäure passirt die Flüssigkeit und tritt durch *L* aus, während der Hahn *H* geschlossen bleibt. Das Durchleiten von Kohlensäure wird bei constanter Temperatur fortgesetzt, während der Rührer in Bewegung bleibt, bis anzunehmen ist, dass die Flüssigkeit gesättigt ist; ihr Kohlensäuregehalt lässt sich dann entweder mit hinlänglicher Genauigkeit aus dem bekannten Absorptionscoefficienten und dem Druck berechnen, oder auch kann man, um sicher zu gehen, durch den Schwanzhahn *H* eine Probe der Flüssigkeit in einen luftleeren Recipienten auffangen und die Kohlensäure wie im Abschnitt I, p. 502, angegeben bestimmen.

Jedenfalls sorgt man dafür, dass die Oberfläche der Flüssigkeit schliesslich in demselben Niveau steht wie die Einmündung der Röhre *H*. Nachdem man auf diese Weise die Kohlensäuremenge der Flüssigkeit zu Anfang des Versuches bestimmt hat, wird zu gegebener Zeit, während zugleich ein Chronograph in Bewegung gesetzt wird, kohlenstoffreies Gas über die Oberfläche hinweg gesaugt, indem der Rührer mit 250 Umdrehungen pro Minute in ununterbrochenem Gange bleibt. Das Gas wird ausgesaugt durch die Röhre *L*, die mit einer mittels eines Wasserventiles regulirten Saugpumpe in Verbindung steht. Zum Ueberleiten wird atmosphärische Luft angewandt, die durch den Thurm *M* eintritt, in welchem sie von Kohlensäure befreit wird, worauf sie eine Gasuhr passirt, an welcher ihre Menge ziemlich genau abzulesen ist, indem man Sorge trägt, dass ca. fünf Liter pro Minute durchströmen. Aus der Gasuhr tritt die Luft in den Kolben *N* ein, wo sie bis zu ungefähr der Temperatur erwärmt wird und ungefähr die Wasserdampftension erhält, welche das Gefäss *A* hat. Von hier passirt sie durch die wärmeisolierte Röhre *P* in ein Bleirohr, wo sie bis genau zur

Versuchstemperatur erwärmt wird. Die Flasche *Q*, welche Flüssigkeit derselben Art wie die zur Absorption angewandte enthält, dient dazu, der Luft die richtige Wasserdampftension zu geben. Mittels des Thermometers *R* wird der Wärmegrad der Luft controlirt, bevor sie durch *H* in *A* eintritt und über die Oberfläche der Flüssigkeit hinweg streicht. Um sicher zu sein, dass die Luft gleich vom Anfang des Versuches an die rechte Temperatur hat, saugt man vor Beginn der eigentlichen Bestimmung Luft mit derselben Geschwindigkeit wie während des Versuches durch die Röhre *S* aus, nachdem man dem Schwanzhahn eine derartige Stellung gegeben hat, dass er nach *A* hin schliesst und zwischen *S* und den rechts auf der Figur liegenden Theilen des Apparates eine Communication herstellt. Beim Anfang des Versuches wird dann schnell das Saugen von *S* nach *L* verlegt, während der Hahn *H* so gedreht wird, dass der Luftstrom in *A* hineintreten kann.

Beim Abschluss des Versuches wird das Saugen eingestellt und der Rührer zum Stehen gebracht, indem man zugleich den Chronographen abliest. Gleich darauf wird durch den Schwanzhahn *K* erst etwas von der Flüssigkeit ausgesaugt, um die Röhre *K* auszuspülen, und ferner wird mittels einer Drehung des eben genannten Hahnes Communication mit einem luftleeren, abgewogenen Recipienten hergestellt, in welchen eine angemessene Menge der Flüssigkeit aufgenommen wird, deren Kohlensäure man auf die oben beschriebene Weise mittels Auspumpens bestimmt. Die Menge der Kohlensäure ist im Folgenden überall in Cubikcentimeter bei 0° und 760 mm Druck angegeben. Man ist nun im Besitz der nöthigen Data, um *b* nach der oben angeführten Formel zu berechnen.

Was die technischen Einzelheiten bei der Ausführung der Versuche betrifft, so ist die Aufmerksamkeit besonders darauf zu richten, dass die Luft, die über die Flüssigkeit hinweg gesaugt wird, wenn das Resultat zuverlässig werden soll, nothwendigerweise möglichst vollkommen dieselbe Temperatur und Dampftension wie die Flüssigkeit in *A* haben muss; davon überzeugt man sich durch Beobachtung des Thermometers *R*. Ferner ist die Mischung der Flüssigkeit von besonderer Bedeutung. Diese muss vollkommen sein, und der Rührer muss deshalb ziemlich eine beträchtliche Drehungsgeschwindigkeit

haben; zugleich darf die Oberfläche aber ihre Grösse nicht verändern, und der Rührer darf deswegen durch ihre Bewegungen die Flüssigkeit in der Mitte nicht trichterförmig hinabsaugen. Mit unserem Apparate geschah dies, wenn mehr als ca. 300 Umdrehungen pro Minute gemacht wurden; der Rührer wurde deshalb auf 250 Umdrehungen eingestellt. Dass die Flüssigkeit hierdurch sehr gut gemischt wurde, liess sich daraus ersehen, dass kleine, in der Flüssigkeit suspendirte Körperchen vom Boden an bis gegen die Oberfläche in schneller Bewegung waren. Specielle Versuche ergaben, dass man mit 250 Umdrehungen eine so vollkommene Mischung erreichte, als sich bei Anwendung unseres Apparates erzielen liess; denn die Versuchsergebnisse veränderten sich nicht, wenn die Umdrehungen des Rührers bis auf 200 pro Minute ermässigt wurden. Sollte sich eine Schicht der Oberfläche in Ruhe befunden haben, so muss sie jedenfalls sehr klein gewesen sein; später (im Abschn. III) werden wir bei der experimentellen Bestimmung der Invasion sehen, dass sie die numerischen Werthe allenfalls nur in geringem Maasse beeinflusst haben kann.

Bevor wir dazu übergehen, unsere Ergebnisse in Betreff der Brauchbarkeit der Formel mitzuthemen, sowie auch die numerischen Werthe der Evasionsconstante für Wasser und Chlornatriumlösungen von 6,85 und 19,93 Volumproc. bei verschiedenen Temperaturen anzuführen, setzen wir als Beispiel die detaillirte Beschreibung eines Versuchs her:

Im Gefässe *A* befanden sich 92 ccm Wasser, dessen Oberfläche 19,56 qcm betrug. Die Temperatur war während des ganzen Versuches 0° sowohl in *A* als in der übergesaugten Luft. 6 Stunden lang wurde bei einem Drucke von 742,7 mm Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Hiernach enthielten die 92 ccm Wasser im Anfang des Versuches 154,02 cbm CO₂ (log = 2,18758). Nachdem 15 Minuten lang kohlensäurefreie Luft mit einer Geschwindigkeit von 5,7 Liter pro Minute über die Flüssigkeit hinweg gesaugt war, enthielten die 92 ccm Wasser 118,80 cbm CO₂ (log = 2,07483), also findet man

$$b = \frac{2,18758 - 2,07483}{15 \log e} = 0,0173.$$

Bestimmung der Evasion der Kohlensäure aus Wasser.

Um die Gültigkeit der Formel zu prüfen, wurden im ganzen 6 Versuche bei 0° angestellt, bei denen die Zeit von 15—120' variierte. Die Resultate finden sich in untenstehender Tabelle, wo zugleich die Menge der Kohlensäure angegeben ist (ccm 0°, 760 mm), welche 100 ccm Wasser beim Anfang (x_0) und am Schlusse (x) des Versuches enthielten. Die angewandte Menge der Flüssigkeit betrug übrigens hier wie bei allen folgenden Evasionsversuchen 92 ccm; die Oberfläche war 19,56 qcm.

t Dauer des Versuches in Minuten	x_0	x	b
15	167,4	129,1	0,0173
30	168,3	105,5	0,0156
44	168,3	78,84	0,0171
45	167,6	76,02	0,0176
90	169,2	35,89	0,0172
120	165,9	25,60	0,0156

Die Formel erwies sich also als innerhalb sehr weiter Grenzen als brauchbar; die Maximalabweichung der einzelnen Bestimmungen von b beträgt allerdings ca. 12 Proc. des Werthes, es ist aber kein Zusammenhang der Grösse von x mit den Abweichungen der Werthe von b zu erblicken. Die Constanz von b bei variirendem t bestätigte sich übrigens auch durch Untersuchungen bei anderen Temperaturen, indem die Doppelbestimmungen bei den verschiedenen Temperaturen öfters so angestellt wurden, dass die Dauer des Versuches variierte.

In der folgenden Tabelle findet sich die Zusammenstellung der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Werthe von b ; der Werth bei 0° ist die Mittelzahl der sechs obigen Bestimmungen; der bei 45,6° ist eine einzelne Bestimmung. Bei den übrigen Temperaturen ist der angeführte Werth die Mittelzahl von Doppelbestimmungen mit höchstens 6 Proc. Abweichung voneinander.

Tabelle über die Evasionsconstante b für Kohlensäure und Wasser.

°C	b	b berechnet (siehe unten)	°C	b	b berechnet (vgl. unten)
0	0,0167	0,0164	20,4	0,0324	0,0329
4,8	0,0200	0,0208	35,3	0,0454	0,0450
7,4	0,0223	0,0224	45,6	0,0530	0,0534

Werden die Werthe von b als Ordinaten auf der Temperatur als Abscisse abgesetzt, so liegen sie ungefähr in einer Geraden, die nach graphischer Interpolation die Formel

$$b = 0,00081(T \div 252,7)$$

erhält, wo T die absolute Temperatur ist. Die in obiger Tabelle als berechnet angeführten Werthe sind mit Hülfe der Formel berechnet.

Die Evasion der Kohlensäure aus Chlornatriumlösungen.

Die Versuche wurden ganz auf dieselbe Weise angestellt, wie wir sie mit Bezug auf Wasser beschrieben haben; auch hier wurden 92 ccm Flüssigkeit angewandt, und die Oberfläche betrug 19,56 qcm. Die Chlornatriumlösungen hatten die nämlichen Concentrationsgrade wie die zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten benutzten (Abschnitt I, p. 504 und 505). Die eine Lösung enthielt also in 100 ccm 6,85, die andere 19,93 g NaCl bei gewöhnlicher Temperatur.

Folgende Werthe wurden bei verschiedenen Temperaturen in einer 6,85 volumprocentigen Lösung für b gefunden:

°C	b	b berechnet (vgl. unten)
0	0,0137	0,0137
21,2	0,0299	0,0304
39,2	0,0448	0,0446

Die gerade Linie, die den Werthen von b als Ordinaten annähernd entspricht, wenn die Temperaturen Abscissen sind, ergibt sich nach graphischer Interpolation als

$$b = 0,000788(T \div 255,6).$$

Die hieraus berechneten Werthe sind in der letzten Columne der obigen Tabelle aufgeführt.

Mit der *Chlornatriumlösung von 19,93 Volumproc.* wurden ebenfalls Bestimmungen bei drei verschiedenen Temperaturen unternommen. Man fand untenstehende Werthe für b :

$^{\circ}\text{C}$	b	b berechnet (vgl. unten)
0	0,0120	0,0120
19,9	0,0215	0,0210
37,5	0,0289	0,0289

woraus sich die Formel

$$b = 0,000453 (T \div 246,5)$$

ableiten lässt, welche die in der Tabelle als berechnet angeführten Werthe giebt.

Bei sämtlichen obigen Versuchen ist die *Evasionsconstante* b für das Volumen (V) der Flüssigkeit von 92 ccm und die Oberfläche (s) von 19.56 qcm bestimmt. Diejenige Anzahl ccm (bei 0° und 760 mm) Kohlensäure, welche durch die Oberfläche s in unserem Apparat während 1 Min. entweicht, ist dann xb , wenn x die ccm Kohlensäure in 92 ccm Flüssigkeit bezeichnet. Einen zur Berechnung der *Evasion* brauchbareren Ausdruck der Constante erhält man, wenn man die Oberfläche auf 1 qcm reducirt und statt der Menge der Kohlensäure im gesammten Volumen der Flüssigkeit, deren Dichtigkeit d. h. die Anzahl ccm Kohlensäure bei 0° und 760 mm in 1 ccm Flüssigkeit setzt. Statt b ist dann zu setzen

$$\beta = b \frac{V}{s} = b \frac{92}{19,56}.$$

Diese Grösse heisst im Folgenden der *Evasionscoefficient* und bezeichnet diejenige Anzahl ccm Kohlensäure, welche in 1 Minute durch 1 qcm Oberfläche die Flüssigkeit verlässt, wenn die Dichtigkeit der Kohlensäure in der Flüssigkeit = 1 ist. Bei einer Dichtigkeit ξ entweichen dann in der Minute durch jeden qcm der Oberfläche $\beta\xi$ ccm Kohlensäure.

Für die drei untersuchten Flüssigkeiten sind mittels der oben für b gefundenen Formeln in nachstehender Tabelle die *Evasionscoefficienten* bei Temperaturen zwischen 0° und 40° berechnet.

Tabelle für den Evasionscoefficienten β .

°C	Wasser	6,85 Vol.-Proc. NaCl	19,93 Vol.-Proc. NaCl
0	0,077	0,065	0,057
5	0,096	0,084	0,068
10	0,115	0,103	0,079
20	0,158	0,140	0,100
30	0,191	0,177	0,122
40	0,230	0,215	0,143

Nach dem oben Angeführten hat der Evasionscoefficient die allgemeine Formel

$$\beta = c(T \div n_1),$$

wo c und n_1 Constanten sind. Die Werthe von n_1 sind: für Wasser 253, für eine 6,85 proc. NaCl-Lösung 256, für eine 19,93 proc. NaCl-Lösung 247. Die Zahlen liegen ziemlich nahe aneinander; namentlich ist der Unterschied zwischen n_1 für Wasser und für die schwache Chlornatriumlösung ein so geringer, nämlich 1,2 Proc. des Werthes, dass ihm wohl kaum irgend eine Bedeutung beizulegen ist. Eine einfache Beziehung der Constanten der Formel zur Salzmenge lässt sich nicht nachweisen; man sieht nur, dass der Evasionscoefficient bei steigender Concentration der Lösungen abnimmt.

Nach der Formel ist die Menge der Kohlensäure, die bei der Dichtigkeit ξ bei verschiedenen Temperaturen aus der Flüssigkeit austritt

$$\beta \xi = c \xi T \div c \xi n_1,$$

und also proportional dem osmotischen Druck minus dem Ausdruck $c \xi n_1$, der das Product aus der Dichtigkeit und einer constanten Temperatur ist, welche in Betreff der untersuchten Flüssigkeiten in der Nähe von 250 absolute Grade liegt.

Wird T gleich n_1 , so sollte demnach keine Kohlensäure mehr die Flüssigkeit verlassen. Bei Temperaturen unter n_1 müsste man sich dann die Verhältnisse der Lösung der Kohlensäure denjenigen analog denken, welche z. B. bei Lösung von Salzen in Wasser stattfinden, wo der aufgelöste Stoff bei den untersuchten Temperaturen ebenfalls nicht im Stande ist, die Flüssigkeit zu verlassen, und wo sich für eine gegebene Temperatur eine bestimmte Grenze der Sättigung findet.

III. Bestimmung des Invasionscoefficienten der Kohlensäure für Wasser und Chlornatriumlösungen.

Wenn Kohlensäure hinlängliche Zeit lang unter constantem Druck durch Flüssigkeiten geleitet wird, so bleibt die Menge aufgelöster Kohlensäure beinahe constant, obschon ein völlig stabiler Zustand nach den in dieser Abhandlung gemachten Voraussetzungen sich nur asymptotisch erreichen lässt. Ist die Sättigung bei einem Druck von 760 mm mit genügender Annäherung eingetreten, so ist die Dichtigkeit der Kohlensäure in der Flüssigkeit durch den Absorptionscoefficienten α ausgedrückt, dessen Grösse für Wasser und Chlornatriumlösungen im Abschnitt I bestimmt wurde. Unter solchen Verhältnissen ist nun die Menge der in 1 Minute durch 1 qcm Oberfläche entweichenden Kohlensäure gleich $\alpha\beta$ oder gleich dem Producte der Dichtigkeit und des Evasionscoefficienten. Unseren Voraussetzungen zufolge muss während eines derartigen Gleichgewichtszustandes eine ebenso grosse Menge Kohlensäure pro Minute durch die Oberfläche eindringen; nennen wir die Anzahl ccm Kohlensäure (0°, 760 mm), die in einer Minute unter 760 mm Kohlensäuredruck durch 1 qcm Oberfläche eintritt, den *Invasionscoefficienten* (γ), so hat man

$$\gamma = \alpha\beta$$

Diese Grösse ist in untenstehender Tabelle mittels der in den Abschnitten I u. II angeführten Bestimmungen für Wasser und die angewandten Chlornatriumlösungen berechnet.

Tabelle den Invasionscoefficienten ($\alpha\beta$).

°C	Wasser	6,85 Vol.-Proc. NaCl	19,93 Vol.-Proc. NaCl
0	0,132	0,080	0,039
5	0,137	0,086	0,039
10	0,137	0,090	0,040
20	0,135	0,093	0,039
30	0,127	0,092	0,039
40	0,122	0,089	0,038

Wir kommen später auf diese Zahlen zurück, um den Einfluss der Temperatur auf die Werthe von $\alpha\beta$ zu betrachten. Vorerst wollen wir versuchen, den Werth des Invasionscoefficienten auf andere Weise zu bestimmen, die als Supplement der aus α und β berechneten Werthe dienen kann.

Wir denken uns eine Flüssigkeit von constantem Volumen und constanter Oberfläche in das Gefäß *A* unseres früher (p. 508) beschriebenen Apparates gebracht. Die Flüssigkeit ist von Kohlensäure befreit, ebenso wie das über derselben stehende Gas. Zu gegebener Zeit wird ein Strom reiner Kohlensäure unter dem Drucke *P* über die Oberfläche geleitet, während die Flüssigkeit beständig so vollkommen wie möglich gemischt wird. Nach Verlauf von *t* Minuten wird die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Kohlensäure (*x*) bestimmt. Nennen wir wie oben (p. 507) die Evasionsconstante für den angewandten Apparat *b* und diejenige Menge Kohlensäure, welche in der Zeiteinheit durch die gegebene Oberfläche eintritt, *G*, so haben wir, unter der Voraussetzung, dass Invasion und Evasion unabhängig voneinander vorgehen, folgenden Ausdruck für die Veränderung der Kohlensäuremenge der Flüssigkeit:

$$dx = \div b x dt + G dt,$$

$$t = \int_0^x \frac{dx}{G \div b x}, \text{ oder}$$

$$G = \frac{bx}{1 \div e^{\div b t}}.$$

G ist die Menge Kohlensäure, die in 1 Minute unter dem Drucke *P* durch die Oberfläche *s* eintritt; der Invasionscoefficient ergibt sich daher als

$$\gamma = \frac{G}{s} \cdot \frac{760}{P}.$$

Um γ auf diese Weise experimentell zu bestimmen, wurde derselbe Apparat angewandt wie zu den Evasionsbestimmungen. Das Einbringen der Flüssigkeit in *A*, das Mischen mit Hülfe des Rührers, die Regulirung der Temperatur im Wasserbade und die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Flüssigkeit am Schlusse des Versuches, dies alles wurde ganz wie früher (p. 508 ff) beschrieben ausgeführt. Wenn das kohlensäurefreie Wasser in *A* eingebracht ist, leitet man vor dem Anfang der eigentlichen Bestimmung die Kohlensäure bei *T* ein (vgl. die Figur), während der Quetschhahn *P* den Eingang zum Kolben *N* sperrt, der bei diesen Versuchen nicht benutzt wird; das Gas wird in dem Bleirohr und in der Flasche *Q* er-

wärmt, wo es auch die rechte Wasserdampfension erhält, worauf es durch den Hahn *H* aus der Röhre *S* austritt. Zu gegebener Zeit setzt man den Chronographen in Gang, während zugleich der Hahn *H* so gedreht wird, dass die Kohlensäure statt durch die Röhre *S*, nun in den vorher kohlensäurefreien Raum *A* geleitet wird, in dem der Rührer mit 250 Umdrehungen pro Minute in fortwährender Bewegung bleibt. Das Barometer wird abgelesen, um den Druck der Kohlensäure auf die Flüssigkeit in *A* zu berechnen. Beim Schluss des Versuches werden der Rührer und der Chronograph angehalten, und gleich darauf entnimmt man eine Probe der Flüssigkeit in *A*, um den Kohlensäuregehalt zu bestimmen.

Die nach dieser Methode angestellten Versuche werden unten angeführt. Ueberall bezeichnet *V* das Volumen der Flüssigkeit in Cubikcentimetern, *s* die Oberfläche in Quadratcentimetern, *T_p* die Temperatur in °C, *t* die Dauer des Versuches in Minuten, *P* den Druck der Kohlensäure während des Ueberleitens in Millimetern Hg, und *CO₂* die Anzahl der Cubikcentimeter Kohlensäure (0°, 760 mm) in der gesammten Flüssigkeit beim Abschluss des Versuches, *b* ist die Evasions-constanten für den Apparat, aus den p. 515 angeführten Werthen des Evasionscoefficienten als $b = (\beta \cdot s / V)$ berechnet, *G* ist wie oben die pro Minute eindringende Kohlensäuremenge und

$$\gamma = \frac{G}{s} \cdot \frac{760}{P}$$

Versuche über die Invasion der Kohlensäure in Wasser.
s überall = 19,56.

Nr. des Versuches	<i>V</i>	<i>T_p</i>	<i>t</i>	<i>P</i>	<i>CO₂</i>	<i>b</i>	<i>G</i>	γ
1	86	0,1	15	758,7	31,83	0,01787	$\frac{0,5687}{0,2951} = 2,419$	0,1299
2	86	9,9	15	759,4	30,72	0,02557	$\frac{0,7854}{0,3185} = 2,466$	0,1261
3	92	34,6	15	716,3	22,04	0,0448	$\frac{0,9875}{0,4893} = 2,018$	0,1095
4	93	42,9	15	698,8	20,98	0,0516	$\frac{1,0814}{0,5385} = 2,009$	0,1117
5	93	43,2	15	697,1	20,79	0,05176	$\frac{1,0759}{0,5899} = 1,993$	0,1111

Versuche über die Invasion der Kohlensäure in eine Chlornatrium-
lösung von 6,85 Vol.-Proc.

Nr. des Versuches	V	TP	t	P	CO ₂	b	G	γ
1	92	0	15	759,8	21,45	0,01388	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2977 \\ 0,1879 \end{array} \right. = 1,584$	0,0810
2	92	0	10	760,1	14,36	0,01388	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1992 \\ 0,1296 \end{array} \right. = 1,537$	0,0786
3	93	21,9	15	740,4	20,02	0,03095	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6195 \\ 0,3714 \end{array} \right. = 1,668$	0,0896
4	93	43,3	15	701,8	14,90	0,04785	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7127 \\ 0,5120 \end{array} \right. = 1,392$	0,0771
5	93	43,0	15	704,2	14,71	0,0476	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6996 \\ 0,5103 \end{array} \right. = 1,371$	0,0756

Versuche über die Invasion der Kohlensäure in eine Chlornatrium-
lösung von 19,93 Vol.-Proc.

Nr. des Versuches	V	TP	t	P	CO ₂	b	G	γ
1	93	0	15	753,5	9,65	0,0120	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1158 \\ 0,1647 \end{array} \right. = 0,7031$	0,0362
2	93	0	15	752,9	9,63	0,0120	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1156 \\ 0,1647 \end{array} \right. = 0,7019$	0,0362
3	93	20,2	15,08	736,8	9,95	0,0212	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2109 \\ 0,2776 \end{array} \right. = 0,7710$	0,0407
4	93	20,1	15	736,8	10,12	0,0211	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2135 \\ 0,2713 \end{array} \right. = 0,7871$	0,0415
5	93	41,8	15,5	699,1	8,59	0,03085	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2650 \\ 0,3801 \end{array} \right. = 0,6972$	0,0388
6	93	41,8	15	698,5	8,65	0,03085	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2668 \\ 0,3704 \end{array} \right. = 0,7204$	0,0401

Die solchergestalt gefundenen Invasionscoefficienten sollen, wenn unsere Voraussetzungen richtig sind, mit den oben als $\alpha\beta$ bezeichneten Werthen übereinstimmen. Dies ist denn auch, wie nachstehende Uebersicht zeigt, im wesentlichen der Fall. Die Abweichungen scheinen keine bedeutenden, wenn die angewandte, sehr verschiedene Bestimmungsweise berücksichtigt wird. Man vergleiche in dieser Beziehung z. B. den oben angeführten Invasionsversuch mit Wasser von 0° (Nr. 1), wo die

Kohlensäuremenge während des Versuches nur von Null bis zu 31 ccm ansteigt, mit den Evasionsversuchen p. 512, wo die Kohlensäuremenge am Anfang des Versuches ca. 150 ccm, am Schlusse aber unter Umständen noch 118 ccm beträgt.

Beim Vergleichen der auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Resultate werden wir das Product des Absorptionscoefficienten und des Evasionscoefficienten mit $\alpha\beta$ bezeichnen, während der experimentell gefundene Invasionscoefficient γ heisse. Obigen Versuchen und der Tabelle p. 516 zufolge hat man dann:

Für Wasser.

° C.	γ	$\alpha\beta$
0,1	0,124	0,132
9,9	0,126	0,137
34,6	0,110	0,125
43,1	0,111	0,120

Für eine 6,85 Vol.-Proc.
NaCl-Auflösung.

° C.	γ	$\alpha\beta$
0	0,080	0,080
21,9	0,090	0,093
43,2	0,077	0,087

Für eine 19,93 Vol.-Proc.
NaCl-Auflösung.

° C.	γ	$\alpha\beta$
0	0,036	0,039
20,2	0,041	0,039
41,8	0,039	0,038

Bei den obigen, directen Bestimmungen von G wurden kurze Versuchszeiten angewandt, sodass die Flüssigkeit am Schlusse des Versuches bei weitem den Sättigungspunkt nicht erreicht hatte; unter solchen Verhältnissen erhält der Fehler der Werthe von β verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Resultate. So erhält man beim Invasionsversuche mit Wasser Nr. 1, unter Anwendung des Werthes $b = 0,0179$, wie oben angeführt, die Bestimmung von $\gamma = 0,126$; wird zur Berechnung des Versuches ein Werth von $b = 0,0200$ angewandt, so erhält man ebenfalls $\gamma = 0,126$, während $b = 0,0300$ macht, dass $\gamma = 0,135$ wird. Dergleichen Veränderungen von b (oder β) würden den Werth des Productes $\alpha\beta$ natürlich in höchstem Grade verändern. Unsere Versuche geben gute annähernde Uebereinstimmung des experimentell bestimmten Invasions-

coefficienten mit $\alpha\beta$; da bei der Bestimmung von α von einer ruhenden Schicht der Oberfläche nicht die Rede sein kann, muss es bei den Versuchen über Invasion (und Evasion) mit unserem Apparat entweder gar keine solche geben, oder auch muss sie so gering sein, dass sie auf die numerischen Werthe der Coefficienten keine Bedeutung erhält.

Wir schreiten hierauf zur Betrachtung der Abhängigkeit der Invasionscoefficienten von der Temperatur, wozu wir die p. 516 angeführte Tabelle über $\alpha\beta$ benutzen. Für die 19,93 proc. Chlornatriumlösung ist der Invasionscoefficient innerhalb der untersuchten Temperatur fast ganz constant; dagegen variiren die einer 6,85 proc. NaCl-Lösung entsprechenden Invasionscoefficienten mit der Temperatur, indem der Werth für 0° der niedrigste, der für 20° der höchste ist; hierüber hinaus scheint der Coefficient bei steigender Temperatur abzunehmen. Mit Bezug auf Wasser findet man den Coefficienten zwischen 0 und 20° fast constant; bei 30 und 40° ist er merkbar niedriger. Diese Resultate bleiben im ganzen wesentlich unverändert, wenn man statt $\alpha\beta$ die experimentell gefundenen Werthe von γ setzt, wie der Vergleich zwischen γ und $\alpha\beta$ (p. 520) zeigt.

Der Invasionscoefficient ist also für sämtliche Flüssigkeiten zwischen 5 und 20° ziemlich constant. Für Wasser und die schwache Chlornatriumlösung zeigt die Temperatur ausserhalb der genannten Grenzen einen deutlichen, aber unregelmässigen Einfluss. Hierbei ist zu erinnern, dass die Aeussierung der Wirkung der Temperatur auf den Invasionscoefficienten eine Combination von deren Wirkung auf die Flüssigkeit selbst und der Wirkung auf das Gas über der Flüssigkeit sein muss. Was letzteren Punkt betrifft, so liegt die Annahme nahe, dass die Invasion mit der Anzahl der Stösse der Molecüle gegen die Oberfläche, also mit $(P/T) \cdot \sqrt{T}$ oder (P/\sqrt{T}) proportional ist, bei demselben Druck also mit \sqrt{T} umgekehrt proportional. Eine solche Relation zwischen der Temperatur und dem Invasionscoefficienten nachzuweisen, wird mit unseren Versuchen schwer fallen, da diese sich nur über $0-40^\circ$ C. erstrecken, denn da $\sqrt{273} = 16,52$ und $\sqrt{303} = 17,41$ ist, würde der ganze Unterschied nur ein wenig über 5 Proc. des Werthes betragen. Hierzu kommt, dass eine solche Einwirkung

der Temperatur durch den zweifellosen Einfluss dieses Factors auf die moleculare Constitution des Wassers, die von Eötvös und anderen Forschern¹⁾ nachgewiesen ist, leicht unerkennbar werden kann. Hierauf beruht möglicherweise der auffallende Werth des Invasionscoefficienten bei 0° der schwachen Chlornatriumlösung; denn dass die verschiedene Natur der Flüssigkeit auf die Invasion Einfluss hat, ist aus der Invasion der Kohlensäure in Alkohol zu ersehen, die, wie ich in einem späteren Aufsatze nachweisen werde, ca. 18 mal grösser ist als die Invasion desselben Gases in Wasser.

Was die *Abhängigkeit des Invasionscoefficienten von dem verschiedenen Gehalte der Flüssigkeit an Chlornatrium* betrifft, so sieht man, dass er bei steigender Salzconcentration abnimmt. Bei Temperaturen zwischen 5° und 20°, wo der Invasionscoefficient für eine einzelne Flüssigkeit constant ist, lässt sich eine einfache Relation des Coefficienten zur Concentration (C) finden. Da die Invasion eine Wirkung auf die Oberfläche ist, wird es die Anzahl der Salzmoecüle an der Oberfläche oder $\sqrt[3]{C^2}$ sein, die hier in Betracht kommt; wird diese Grösse in Betreff der einzelnen Flüssigkeiten ausgerechnet, so findet man untenstehende Werthe für $\sqrt[3]{C^2}$ und γ :

	$\sqrt[3]{C^2}$	γ
Wasser	0	0,137
6,85 Vol.-Proc. NaCl	3,607	0,090
19,93 Vol.-Proc. NaCl	7,351	0,039

Hieraus sieht man, dass γ eine geradlinige Function von $\sqrt[3]{C^2}$ ist; wird diese Grösse als Abscisse und γ als Ordinate aufgetragen und verbindet man die beiden Punkte $\gamma = 0,137$ und $\gamma = 0,039$ durch eine Gerade, so hat diese die Formel

$$\gamma = 0,137 \div \sqrt[3]{C^2} \cdot 0,01333,$$

und diese Gerade geht fast genau durch den dritten Punkt, den für $\sqrt[3]{C^2} = 3,607$ findet man aus der Formel $\gamma = 0,089$ statt 0,090. Untersucht man, bei welcher Concentration die

1) In Bezug auf die hierher gehörende Literatur erlaube ich mir auf Nernst, theoretische Chemie p. 263 und 314. 1898 zu verweisen.

Invasion aufhört, indem man in obiger Gleichung $\gamma = 0$ setzt, so erhält man $\sqrt{C^2} = 10,288$, was einer Concentration von $10,288^{\circ} = 32,95$ entspricht. Diese Zahl ist nur wenig grösser als diejenige, welche für die Concentration einer völlig gesättigten Chlornatriumlösung bei 15° gefunden wird, und welche nach Étard¹⁾ 32,23 ist. Das Verhältniss ist also dasselbe, das eintreten würde, wenn die für die Invasion disponible Grösse der Oberfläche proportional mit der Anzahl der Salz-moleculé an der Oberfläche der Flüssigkeit abnähme, sodass sie fast 0 würde, wenn die Flüssigkeit mit Salz gesättigt würde. Der Umstand, dass der Invasionscoefficient (γ) in einer gesättigten Salzlösung sehr klein wird, braucht selbstverständlich nicht zu bedeuten, dass der Absorptionscoefficient (α) im nämlichen Maasse gering würde; denn da $\alpha = \gamma/\beta$ ist und da auch der Evasionscoefficient (β) bei steigender Concentration stark abnimmt (vgl. p. 515), lässt sich hieraus nichts über die Grösse von α sagen. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass der Absorptionscoefficient einer gesättigten Salzauflösung von 12° nach vierstündiger Durchleitung trockener Kohlensäure gleich 0,32 war.

Im Abschnitte I erwähnten wir, welche Bedeutung es habe, dass das Gas, welches zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten durch das Wasser geleitet wird, genau bis zur Temperatur des Wassers erwärmt werde, bevor es in dieses eintrete. Dem Obigen zufolge wird die Nothwendigkeit dieser Maassregel deutlich sein. Wenn das in die Flüssigkeit eingeleitete Gas geringere Temperatur und folglich geringere Wasserdampfension als die Flüssigkeit hat, so werden die die Gasblase umgebenden oberflächlichen Schichten der Flüssigkeit abgekühlt; da es sich nun bei der Invasion und Evasion gerade um die Temperatur der oberflächlichen Schichten handelt, und da die Evasion im Vergleiche mit der Invasion, die fast constant bleibt, sich mit der Temperatur stark verändert, so wird der Absorptionscoefficient sogar bei einem geringen Temperaturunterschiede zwischen dem eingeleiteten Gase und dem Wasser, sollte ein in letzterem angebrachtes Thermometer

1) Nach Landolt u. Börnstein's Tabellen p. 244. 1894.

auch keine Schwankungen zeigen, sich merkbar beeinflussen lassen.

Mit Bezug auf die Zeit, die erforderlich ist, um die Sättigung des Wassers mit Kohlensäure mit hinlänglicher Annäherung eintreten zu lassen, ist Folgendes zu bemerken. Die Formel für die pro Minute bei 760 mm Druck eintretende Gasmenge G , die sich p. 517 angeführt findet, ergibt, wenn man sich erinnert, dass $G = \gamma s$, $\alpha \beta = \gamma$ und $b = s \beta / V$ sind,

$$x = \alpha V \left(1 - e^{-\frac{s}{v} t} \right).$$

ist diejenige Menge Kohlensäure, die sich in V Volumen Wasser zur Zeit t findet. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Sättigung erreicht wird, ist, wie zu ersehen, von dem Verhältnisse der Oberfläche zum Volumen und von dem Evasionscoefficienten abhängig; es wird beständig vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit vollkommen gemischt wird.

Bei unserem Apparate war s/V fast gleich $\frac{1}{2}$; nachstehende Tabelle giebt das Sättigungsprocent (völlige Sättigung = 100) für 0° und 40° für $s/V = \frac{1}{2}$ von Stunde zu Stunde; man sieht, wie die Zeit zum Erreichen der annähernden Sättigung bei 0° bedeutend länger sein muss als bei 40° , wie dies schon bei den Bestimmungen im Abschnitte I erwähnt wurde.

Dauer der Absorption in Stunden	Sättigungs-Proc.	
	0°	40°
1	67,7	93,70
2	84,2	99,60
3	93,8	99,98
4	97,5	100,00
5	99,0	
6	99,9	

Den in dieser Abhandlung entwickelten Voraussetzungen zufolge ist

$$(1) \quad \alpha \beta = \gamma,$$

wo a , β und γ die Coefficienten bez. der Absorption, der Evasion und der Invasion sind. Da nach p. 515

$$\beta = c(T \div n_1)$$

ist, wo c und n_1 Constanten sind, erhält man durch Einsetzen in Gleichung (1):

$$(2) \quad \alpha(T \div n_1) = \gamma/c.$$

Ist γ constant, wie dies für die untersuchten Flüssigkeiten zwischen 5° und 20° der Fall ist, so ist die Formel (2) identisch mit der früher von mir aufgestellten Formel:

$$(3) \quad \alpha(T \div n) = K.$$

Die Bedeutung der letztgenannten Gleichung, sowohl ihre allgemeine Gültigkeit für die Absorption verschiedener Gase als ihre Begrenzung auf engere Temperaturintervalle, ist hierdurch verständlich geworden, indem die Constante n dem n_1 der Gleichung (2) numerisch entspricht, und also die Temperatur giebt, bei welcher die Evasion = 0 ist, während die Formel nur für ein Temperaturintervall gilt, bei welchem der Invasionscoefficient constant ist.

Wird aus den im Abschnitte I für Wasser und Kohlensäure gegebenen Absorptionscoefficienten für 5° und 20° der Werth der Constanten in der Formel (3) ausgerechnet, so erhält man:

$$(3) \quad \alpha(T \div 253,93) = 34,26.$$

In der Gleichung (2) ist γ für Wasser zwischen 5° und $20^\circ = 0,137$, während β die Formel

$$\beta = 0,00381(T - 252,7)$$

hat. Durch Einsetzen dieser Werthe wird die Formel (2):

$$(2) \quad \alpha(T - 252,7) = 35,95.$$

Da β und γ einerseits, α andererseits durchaus getrennt und nach verschiedenen Methoden bestimmt sind, giebt die fast völlige Uebereinstimmung der beiden Formeln untereinander uns eine fernere Stütze für die Richtigkeit der zu Grunde liegenden Theorie.

(Eingegangen 12. Mai 1899.)

7. Ueber die Vorgänge
im Wehnelt'schen elektrolytischen Unterbrecher;
von A. Voller und B. Walter.

Vor kurzem ist von Hrn. A. Wehnelt¹⁾ ein merkwürdiger elektrolytischer Stromunterbrecher beschrieben worden, der bereits zu vielfachen Untersuchungen Veranlassung gegeben hat. Der eine von uns (W.) wurde bei der Anwendung desselben im Stromkreise verschiedener Inductorien auf die röthliche Färbung des an der drahtförmigen Anode des Apparates auftretenden Unterbrechungsfunkens aufmerksam, welche ihn an die Farbe des Wasserstofflichtes erinnerte. Die spectroscopische Prüfung liess denn auch sofort darin ein *scharf ausgesprochenes Wasserstoffspectrum* erkennen, dem in der Regel nur noch die Natriumlinien, sowie ein schwaches Bandenspectrum beigemischt waren.

Dieser nach den gewöhnlichen Gesetzen der Elektrolyse nicht zu erwartende Befund veranlasste uns, die Vorgänge in der Wehnelt'schen Zelle gemeinsam näher zu untersuchen, wobei sich herausstellte, dass wir es hier thatsächlich mit einem bemerkenswerthen Falle von *anomaler Elektrolyse* zu thun haben. Eine weitere Folge dieser Beobachtungen war sodann noch die Wahrnehmung, dass der neue Unterbrecher zugleich auch ein vorzügliches Mittel darstellt, um auf einem einfachen Wege *intensive* und *reine Metallspectra* zu erzeugen, und schliesslich führten alle diese Versuche auch noch dazu, *über die Vorgänge in der Wehnelt'schen Zelle*, über die wir bisher noch keine befriedigende Darstellung zu Gesicht bekommen hatten, eine ziemlich weitgehende Klarheit zu verbreiten. Dementsprechend möge in der folgenden Beschreibung unserer Versuche und der Darlegung unserer Anschauungen die durch den obigen Hinweis sich ergebende Dreitheilung innegehalten werden.

1) A. Wehnelt, Elektrotechn. Zeitschr. 20. p. 76. 1899.

I. Ueber anomale Elektrolyse in der Wehnelt'schen Zelle.

Für die in diesem Abschnitte zu beschreibenden Versuche wurde die Wehnelt'sche Zelle zunächst stets, wie es ihrer Bestimmung entsprach, unter Anwendung hoher Primärspannungen (meistens 108, oft aber auch 216 Volt) mit der primären Rolle eines Inductionsapparates in Serie geschaltet. Es kam dabei hauptsächlich die Primärrolle eines Kohl'schen Apparates von 30 cm Funkenlänge zur Verwendung, deren Selbstinductionscoefficient im Mittel 0,1 Henry betrug, die aber in der Regel nicht in Verbindung mit ihrer zugehörigen secundären Rolle, sondern mit derjenigen eines grösseren Kohl'schen Inductoriums von 50 cm Funkenlänge gebraucht wurde, da sich zeigte, dass die Inductionswirkung bez. die erreichbare Secundärspannung mit dem neuen Unterbrecher bei dieser Combination eine bei weitem stärkere war als bei Verwendung der zu dem grösseren Apparat eigentlich gehörigen primären Rolle. Bei einigen der in der Folge zu beschreibenden Versuche wurde jedoch auch die ursprüngliche primäre Rolle des grossen Apparates, deren Selbstinductionscoefficient etwa 0,4 Henry betrug, verwendet.

Unsere ersten Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob der durch sein Spectrum an der Anode der Wehnelt'schen Zelle angezeigte Wasserstoff daselbst auch in freiem Zustande auftreten würde. Wir fingen deshalb von den an genannter Stelle aufsteigenden Gasblasen ein grösseres Volumen unter einer weiten Glasglocke auf, wobei natürlich sorgfältig darauf geachtet wurde, dass von dem an der Kathode entwickelten Gase nichts unter die Glocke gelangen konnte.

Die Unterbrecherzelle bestand aus einem grossen, etwa 15 Liter fassenden Glasgefässe; der Elektrolyt war aus 1 Vol. H_2SO_4 und 40 Vol. H_2O zusammengesetzt. Der die Anode bildende Platindraht war einfach durch ein ihn möglichst eng umschliessendes, an beiden Enden offenes und unten in der Flüssigkeit wieder in weitem Bogen nach oben hin umgebogenes Glasrohr gesteckt, sodass die Länge des in die Flüssigkeit frei hineinragenden Stückes desselben in sehr einfacher Weise regulirt werden konnte. Diese Länge betrug in der Regel zwischen 5 und 15 mm bei einer Drahtdicke von 1 mm. Die Kathode bestand aus einem grossen Platinblech, welches

an dem unteren Ende eines dicken Platindrahtes angenietet war, der ähnlich wie der Anodendraht unten in der Flüssigkeit in einem weiten Bogen nach oben hin umgebogen und nahezu vollständig von einem ihn eng umschliessenden Kautschukschlauch umgeben war. Auf diese Weise konnten die an beiden Elektroden entwickelten Gasmengen leicht und vollständig aufgefangen werden.

Von dem aufgefangenen Gase wurde dann mittelst eines oben an der Glocke befindlichen Hahnes unmittelbar in der Zelle selbst ein bestimmter Theil in ein Verpuffungsrohr übergeführt, und dann durch dasselbe ein elektrischer Funke geschickt. *Derselbe brachte das Anodengas jedesmal zur Explosion unter Zurücklassung eines unverbrannten Restes, der die bekannten Eigenschaften des Sauerstoffs zeigte.*

Die relativen Mengen des verpufften und des zurückgebliebenen Gases waren bei den verschiedenen Versuchen nicht unerheblich verschieden; sie wechselten nicht bloss mit der Länge des Anodendrahtes und der Stärke des angewandten Stromes, sondern auch mit der Grösse des Selbstinductionscoefficienten der eingeschalteten Rolle, sowie auch vor allem dann, wenn die letztere sich das eine Mal innerhalb, das andere Mal ausserhalb der benutzten grossen Secundärrolle befand. So gaben z. B. 45,5 ccm eines Anodengases, welches bei ordnungsgemässer Lage der kleineren primären Rolle von 0,1 Henry in der genannten secundären und einem ausserordentlich starken Funkenübergang zwischen den Polen der letzteren aufgefangen wurde, nach der Explosion einen Rest von 37,4 ccm, während, als jene primäre Rolle aus der secundären herausgezogen war, unter sonst gleichen Umständen 51,0 ccm des aufgefangenen Anodengases nach der Verpuffung nur 10,8 ccm übrig liessen.

Nehmen wir vorläufig an, dass die Gase vor der Verbrennung lediglich aus einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff und nach derselben nur noch aus reinem Sauerstoff bestanden hätten, so würde demnach, wie aus den angegebenen Zahlen leicht zu berechnen ist, das unverbrannte Anodengas im ersteren Beispiele einen Gehalt von 11,9 Proc., im zweiten dagegen einen solchen von 52,6 Proc. Gehalt Wasserstoff gehabt haben. Indess können derartige Rechnungen nur als angenäherte gelten. Das Anodengas enthält nämlich erstens

stets einen gewissen Procentsatz von *Ozon*, der meistens sogar so gross ist, dass das unvorsichtige Riechen an dem Gase auf die Schleimhäute der Nase und der Athmungsorgane ebenso schlimm wirkt, wie wenn man in eine Flasche mit starker Chlorklösung riecht; auch die Jodkleisterprobe bestätigt die Anwesenheit des Ozons. Zweitens liess sich in dem Anodengase auch stets ein nicht unbeträchtlicher *Stickstoffgehalt* nachweisen. Dies geschah in der Weise, dass man den bei der Verpuffung des Gases übrig gebliebenen Rest in einer Hempel'schen Schüttelpipette mit alkalischer Pyrogallollösung von seinem Sauerstoff befreite, dann den jetzt noch übrig gebliebenen kleinen Gasrest wieder in das Verpuffungsrohr zurückführte und hier die Funken einer kleinen Leydener Flasche durch denselben hindurchschickte. Das Spectrum dieser Funken zeigte dann deutlich die Linien des Stickstoffs. Diese Beimischung rührte wohl zweifellos von dem durch den Elektrolyten der Wehnelt'schen Zelle aus der Atmosphäre absorbirten Stickstoff her, welcher bei der starken Wärmeentwicklung, die in der ganzen Umgebung der Anode derselben stattfindet, mit in Freiheit gesetzt wurde.

In dem ersten der beschriebenen Versuche liess der bei der Verpuffung gebliebene Rest von 37,4 ccm nach der Ausschüttelung einen Rest von 3,0 ccm übrig, sodass sich unter Berücksichtigung dieses Stickstoffgehaltes für das ursprüngliche Gas ein Wasserstoffgehalt von 12,7 Proc. ergeben würde. Ebenso liessen die 10,8 ccm Restgas des zweiten der beschriebenen Versuche nach der Ausschüttelung einen Rest von 2,2 ccm, wonach dann das ursprüngliche Gas einen Wasserstoffgehalt von 54,9 Proc. gehabt haben würde. Wenn nun auch diese Zahlen der Wirklichkeit schon bedeutend näher kommen als die oben berechneten, so können dieselben doch schon deshalb noch nicht ganz genau sein, weil bei ihrer Ableitung einerseits der seiner Menge nach von uns noch nicht bestimmte Ozongehalt des ursprünglichen Gases vernachlässigt und andererseits auch der Umstand nicht in Rücksicht gezogen ist, dass bei der Verpuffung eines stickstoffhaltigen Gases mit Sauerstoff stets auch Salpetersäurebildung stattfindet.

Dass das bei den Verpuffungsversuchen in dem überschüssigen Sauerstoff verbrannte Gas thatsächlich Wasserstoff gewesen

war, wurde übrigens auch noch dadurch nachgewiesen, dass eine andere Menge des ursprünglichen Anodengases in einer Hempel'schen Schüttelpipette mit Hülfe alkalischer Pyrogallol-lösung von ihrem Sauerstoffgehalt befreit und das dann übrig gebliebene Gas beim Austritt aus einem engen Glasrohr angezündet wurde. Dasselbe verbrannte stets mit der bekannten schwachleuchtenden Flamme des Wasserstoffs. Hinsichtlich des im Eingange erwähnten Spectrums des Unterbrechungsfunkens, welches schon deutlich genug das Vorhandensein dieses Gases erwiesen hatte, möge hier nur noch darauf hingewiesen werden, dass die verschiedenen Mengen des in den beiden oben genannten Versuchen auftretenden Wasserstoffgases sich nicht nur in jenem Spectrum durch das mehr oder minder starke Hervortreten der Wasserstofflinien, sondern auch schon bei der Beobachtung des Funkens mit blossem Auge an der mehr oder minder stark ausgesprochenen rothen Färbung desselben zu erkennen gaben.

Nachdem so die anomale Anwesenheit einer bedeutenden Menge von Wasserstoff in dem Anodengase der Wehnelt'schen Zelle ausser Zweifel gestellt war, schien es uns zunächst von Wichtigkeit, auch das an der Kathode derselben sich abscheidende Gas auf einen eventuellen Gehalt an *Sauerstoff* zu untersuchen; denn dieses Gas hätte sich hier ohne Zweifel abscheiden müssen, wenn das nachgewiesene anomale Auftreten des Wasserstoffs an der Anode etwa auf *wechselstromartige* Vorgänge im primären Stromkreis der Wehnelt'schen Zelle zurückzuführen wäre. Die in dieser Hinsicht zunächst mit dem Verpüffungsrohr angestellten Versuche verliefen resultatlos; denn das Kathodengas der Wehnelt'schen Zelle verpuffte niemals. Da indessen nach Bunsen die Explosion eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff nicht mehr herbeizuführen ist, sobald der Antheil des letzteren Gases weniger als $\frac{1}{7}$ des gesammten Volumens beträgt, so hatten diese Versuche natürlich nur einen bedingten Werth. Es wurde daher dazu geschritten, den etwaigen Sauerstoffgehalt unseres Kathodengases dadurch zu bestimmen, dass ein abgemessener Theil desselben in der Hempel'schen Absorptionspipette mit alkalischer Pyrogallol-lösung längere Zeit kräftig geschüttelt und darauf abermals gemessen wurde.

Auf diese Weise ergaben z. B. 64,4 ccm Kathodengas nach der Ausschüttelung einen Rest von 63,8 ccm, und bei einem andern Versuche 73,3 ccm Gas einen Rest von 72,2 ccm, sodass also thatsächlich ein geringer Sauerstoffgehalt in dem zu untersuchenden Gase vorhanden war. Dass derselbe indessen mit den Vorgängen bei der Stromunterbrechung unmittelbar nichts zu thun hatte, sondern ebenso wie der oben vorgefundene Stickstoff sehr wahrscheinlich von dem aus der Luft absorbirten Sauerstoff des Elektrolyten herrührte und durch die Erwärmung in der Umgebung der Kathode gleichfalls frei geworden war, ist wohl mit Sicherheit daraus zu folgern, dass ein ähnlicher Sauerstoffgehalt sich auch dann ergab, wenn der kurze Anodendraht der Zelle durch ein grosses Platinblech ersetzt wurde, sodass also die Elektrolyse der Flüssigkeit dann in normaler Weise, ohne Stromunterbrechung, verlief. Bei einem solchen Versuche wurden z. B. von 80,1 ccm Kathodengas, welches lediglich hätte Wasserstoff sein sollen, doch 1,6 ccm von Pyrogalllösung absorbiert, waren also Sauerstoff. Die Entwicklung einer derartigen Menge dieses Gases an der Kathode unserer Zelle war also von Stromunterbrechungen oder wechselstromartigem Verlaufe des Stromes unabhängig.

War somit schon hierdurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Anomalien bei der Elektrolyse im Wehnelt'schen Stromunterbrecher *lediglich an der Anode desselben auftreten*, so dürfte dies durch die folgenden Beobachtungen wohl ausser Zweifel gestellt sein. Es wurde nämlich jetzt dazu geschritten, die *Volumina* der sich an den beiden Elektroden der Zelle entwickelnden Gase im Verhältnisse zur angewendeten Stromstärke zu messen. Zu diesem Zwecke wurden die Gase in weiten, calibrierten Glas-cylindern aufgefangen, während zugleich vermittelst eines Hartmann & Braun'schen Hitzdraht-Ampèremeters die mittlere Stromstärke bestimmt wurde. Die letztere wurde, da sie während der Versuche stets allmählich etwas zurückging, von Minute zu Minute abgelesen und schliesslich das Mittel aus sämtlichen Zahlen genommen. Als Beispiel seien hier nur die Daten *eines* derartigen Versuches angegeben, wobei die Volumina der aufgefangenen Gase bereits auf normale Verhältnisse reducirt sind. Als primäre Inductionsrolle kam dabei

die grössere der beiden genannten Rollen zur Verwendung, die ihrerseits zunächst wieder in der ursprünglich zu ihr gehörigen grossen Secundärrolle steckte, zwischen deren Polen während der ganzen Dauer des Versuches ein im Vergleich zur Grösse der Rolle nicht sehr starker Funkenübergang stattfand. Die angewendete Betriebsspannung betrug 108 Volt. Es wurden folgende Gasmengen erhalten:

Anodengas	Kathodengas
441 ccm	387 ccm
Mittlere Stromstärke 9,4 Amp.	
Dauer des Versuches . 6 Min.	

Auf Grund des Faraday'schen Gesetzes hätte man nach den letzteren beiden Zahlenangaben an der *Anode* 196 ccm Sauerstoff und an der *Kathode* 393 ccm Wasserstoff erwarten sollen. Somit ergab sich, dass an letzterer Stelle — soweit wenigstens die Genauigkeit dieser Versuche reichte — das aufgefangene Volumen mit dem berechneten sich in vollkommener Uebereinstimmung befand, während die an der Anode entwickelte Gasmenge das 2,25 fache von derjenigen, welche man nach der Theorie hätte erwarten sollen, betrug. In ähnlicher Weise verliefen auch die übrigen derartigen Versuche, nur dass der Ueberschuss des entwickelten Anodengases über den theoretischen Sollwerth je nach den Umständen ganz beträchtlich wechselte. Diese Unterschiede traten auch hier wieder besonders dann hervor, wenn die kleinere Primärrolle von 0,1 Henry einerseits *ausserhalb* und andererseits *innerhalb* der grossen Secundärrolle von 50 cm maximaler Funkenlänge benutzt wurde. Als extremste Fälle, die in dieser Beziehung beobachtet wurden, mögen hier zwei Versuche erwähnt werden, bei deren einem mit der erwähnten, frei auf dem Tisch liegenden Primärrolle bei einem mittleren Stromwerth von 12,1 Amp. in *zwei* Minuten 314 ccm Anodengas entwickelt wurden, während nach dem Faraday'schen Gesetze das theoretische Volumen nur 84 ccm hätte betragen sollen. In dem anderen Versuche dagegen, bei welchem dieselbe Rolle sich innerhalb der erwähnten Secundärrolle befand und zwischen den Polen der letzteren ein sehr starkes blaues Büschellicht überging, ergaben sich bei 7,56 Amp. mittlerer Stromstärke in

165 Secunden nur 75 ccm Gas, während bei normaler Elektrolyse 72 ccm zu erwarten waren. Freilich war auch das in letzterem Falle entwickelte Gas nicht, wie man nach den obigen Zahlen vielleicht annehmen möchte, ein nahezu reiner Sauerstoff, sondern der Wasserstoffgehalt war auch hier noch genügend gross, dass das Gas zur Verpuffung gebracht werden konnte, wobei 43,5 ccm desselben einen Rest von 37,1 ccm zurückliessen, was im Sinne unserer früheren Berechnungen einem Wasserstoffgehalt von 9,9 Proc. entsprechen würde, der aber in Wirklichkeit sogar noch etwas grösser war. Das Gas des ersten Versuches verpuffte natürlich mit einer ganz erheblich grösseren Heftigkeit; und es liessen dabei 51,0 ccm auch nur einen Rest von 10,8 ccm übrig, was einen Wasserstoffgehalt von 52,6 Proc. andeutet.¹⁾ Die ganzen 314 ccm des ersten Versuches würden demnach nach der unseren Rechnungen zu Grunde gelegten Voraussetzung aus 149 ccm Sauerstoff und 165 ccm Wasserstoff bestanden haben, während im zweiten Beispiel in den 75 ccm der ganzen aufgefangenen Gasmenge darnach 67,6 ccm Sauerstoff und 7,4 ccm Wasserstoff vorhanden gewesen sein würden. Hieraus folgt dann aber weiter, dass bei dem ersten Versuche an der Anode der Wehnelt'schen Zelle ausser dem gänzlich überschüssigen Wasserstoff auch noch $149 - 84 = 65$ ccm oder 78 Proc. Sauerstoff zu viel entwickelt wurden, während im zweiten Versuch von letzterem Gase 4,4 ccm oder 6,1 Proc. zu wenig vorhanden waren.

Indem wir die einfache Erklärung dieser scheinbar so complicirten Vorgänge auf den dritten Abschnitt verschieben, führen wir hier zunächst noch einen Versuch aus einer anderen Reihe an, der in besonders augenfälliger Weise unsere obige Schlussfolgerung bekräftigt, dass die Anomalien bei der Elektrolyse im Wehnelt'schen Unterbrecher lediglich die kleine drahtförmige Anode, nicht aber die Kathode derselben betreffen. Bei diesen Versuchen wurde nämlich ausser der genannten Zelle noch eine zweite, mit der ersteren vollkommen übereinstimmende Zelle eingeschaltet, in der nur statt des kurzen Platindrahtstückes ein breites Platinblech als Anode diente,

1) Es ist dies dasselbe Gas, von welchem oben schon einmal die Rede war (vgl. p. 528).

sodass also die letztere eine normale Zersetzungszelle mit zwei grossen Elektroden war. Die Betriebsspannung, sowie die Selbstinduction im Stromkreise waren dieselben wie früher. Die aufgefangenen Gasmengen sind auf Normalverhältnisse reducirt.

	Normale Zelle	Wehnelt'sche Zelle
Anode	226 ccm	475 ccm
Kathode	457 „	452 „
	Stromstärke 9,40 Amp.	
	Zeitdauer 7 Min.	

Aus den beiden letzten Ziffern berechnet sich auf Grund des Faraday'schen Gesetzes für die Anode eine Gasmenge von 229 ccm Sauerstoff und für die Kathode eine solche von 458 ccm Wasserstoff, sodass mithin *drei* der oben gefundenen Gasvolumina vollständig normal waren und *nur das Volum des an der Anode der Wehnelt'schen Zelle entwickelten Gases sich als anomal erwieis*.

Durch diesen zuletzt beschriebenen Versuch scheint uns der unzweifelhafte Beweis geliefert, dass wir es im neuen Unterbrecher nicht, wie dies von den Herren Spies und Wehnelt in ihrer kürzlichen Veröffentlichung angenommen worden ist¹⁾, mit wechselstromartigen Vorgängen zu thun haben; denn in diesem Falle hätte offenbar an *keiner* der vier Elektroden unserer beiden Zellen die aus der Angabe des Ampèremeters unter Annahme eines Gleichstromes berechnete Gasmenge, sondern vielmehr an allen ein zunächst unbestimmbares *Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff* auftreten müssen.²⁾ Auf ganz anderem Wege ist dieser Nachweis übrigens auch schon durch die Versuche mehrerer französischer Physiker erbracht worden³⁾, die den zeitlichen Verlauf des Stromes mit Hülfe von Rheographen, beziehungsweise Oscillographen beobachteten und dabei stets nur ein allmähliches Ansteigen desselben nach

1) P. Spies u. A. Wehnelt, Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. 1. p. 53. 1899.

2) Damit entfällt dann auch die Nothwendigkeit für die Annahme einer „Polarisationscapacität“, welche die genannten Forscher machen, und die auch schon aus anderen Gründen unwahrscheinlich ist.

3) A. D'Arsonval, Compt. rend. 128. p. 529. 1899; A. Blondel, Compt. rend. 128. p. 877. 1899.

einer Seite hin und ein darauf folgendes plötzliches Abfallen desselben von seinem Maximalwerth bis zur Nulllinie feststellen, Beobachtungen, die wir übrigens auch mit Hülfe der Braun'schen Röhre bestätigt haben (vgl. Abschn. III). Demnach ist der Verlauf des primären Stromes in dem neuen Unterbrecher sogar noch einfacher als in den älteren, bei denen der plötzliche Abfall des Oeffnungsstromes infolge der Anwesenheit des Condensators stets über die Nulllinie hinausgeht und sich so thatsächlich eine, allerdings schnell abklingende Reihe von Wechselstromschwingungen ausbildet, wie der eine von uns schon vor längerer Zeit gezeigt hat.¹⁾

Indem wir hinsichtlich der weiteren Entwicklung der Theorie des neuen Unterbrechers auf den dritten Abschnitt verweisen, geben wir im Folgenden noch die Beschreibung einiger weiterer Versuche, welche zwar mit derselben elektrolytischen Zelle angestellt wurden, bei denen indessen die von Hrn. Wehnelt eingeführte Verbindung derselben mit einer Inductionsrolle nicht mehr zur Verwendung kam. Wir haben es demnach von jetzt ab mit jenen, schon seit langer Zeit bekannten merkwürdigen Erscheinungen zu thun, welche bei der Elektrolyse mit *kleinen Elektroden* auch in einem Stromkreise ohne Selbstinduction auftreten, und welche in neuerer Zeit besonders von den Herren Colley²⁾, Richarz³⁾, Fromme⁴⁾, sowie Koch und Wüllner⁵⁾ studirt worden sind.

Nach unseren Versuchen verlaufen die Erscheinungen am reinsten bei Anwendung einer nicht zu hohen Spannung (etwa 110 Volt), wobei man in den Stromkreis der Zelle einen grösseren, gut untertheilten und inductionsfreien Starkstromwiderstand, sowie zwei Ampèremeter parallel, mit je einem Ausschalter, einschaltet, von denen das eine für starke, das andere für schwache Ströme bestimmt ist. An die Klemmen der Zelle legten wir ein Voltmeter (Hitzdrahtinstrument), welches Spannungen von 0 bis 250 Volt anzeigte. Zu Beginn des Versuches lässt man den Strom zunächst

1) B. Walter, Wied. Ann. 62. p. 300. 1897.

2) R. Colley, Journal de Physique. (1) 9. p. 155. 1880.

3) F. Richarz, Wied. Ann. 39. p. 67 u. 201. 1890.

4) C. Fromme, Wied. Ann. 39. p. 187. 1890.

5) K. R. Koch u. A. Wüllner, Wied. Ann. 45. p. 475 u. 759. 1892.

durch das Starkstrom-Ampèremeter gehen und schaltet nun allmählich soviel Widerstand aus, bis an der kleinen Elektrode ein säuselndes Geräusch auftritt. Mit demselben beginnt nämlich das an die Zelle gelegte Voltmeter, welches bisher nur wenige Volt angezeigt hatte, sehr schnell zu steigen, und springt bei weiterer allmählicher Ausschaltung von Widerstand ziemlich plötzlich auf nahezu die ganze angewandte E.M.K., während zugleich die Stromstärke im Kreise sehr schnell abnimmt. Um die letztere aber auch jetzt noch mit Genauigkeit messen zu können, schalteten wir nunmehr das Schwachstrom-Ampèremeter ein und dann das bis dahin benutzte Starkstrom-Ampèremeter aus. Man kann jetzt ohne weiteres den ganzen noch übrigen Widerstand kurz schliessen, ohne dass sich eine besondere Veränderung im Stromkreise zeigt. Beobachtet man die Zelle im Dunkeln, so sieht man die kleine Platinelektrode, die bei unseren diesbezüglichen Versuchen stets als *Anode* genommen wurde, von einem schwachen, weisslichen Lichte umgeben, das aber nicht von einem Glühen des Metalles herrührt, da das Spectrum desselben ein discontinuirliches ist. Dasselbe liess nämlich in diesem Falle nur die *D*-Linie, sowie ein schwaches Bandenspectrum erkennen, welches etwa bei $D \frac{1}{2} E$ beginnt und weit ins Blaue hineinreicht; ausserdem schienen aber auch die Linien des Wasserstoffs aufzutreten, eine Beobachtung, die indessen wegen der Schwäche des ganzen Lichtes nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Benutzt man die kleine Elektrode als Kathode, so ist die Lichterscheinung eine viel intensivere und es treten dann in dem Spectrum derselben wie bereits Hr. Colley gezeigt hat, ausser den Linien des Wasserstoffs auch noch diejenigen des als Kathode dienenden Metalles auf.

Das Neue nun, was wir durch die jetzt noch zu beschreibenden Versuche festgestellt zu haben glauben, ist die That-sache, dass auch in diesem Falle — also ohne das Vorhandensein einer in Betracht kommenden Selbstinduction, und mithin ohne die dadurch bewirkten charakteristischen Stromunterbrechungen — an der betreffenden kleinen Elektrode ebenfalls eine *anomale Elektrolyse* stattfindet. Zum Nachweis dieser That-sache wurden wieder wie in dem zuletzt beschriebenen volta-metrischen Versuche *zwei* Zellen in den Stromkreis eingeschaltet,

von denen die eine, die *normale* Zelle nämlich, zwei grosse Elektroden aus Platinblechen besass, während in der anderen, der *anormalen* Zelle, nur die Kathode diese Form hatte, die Anode dagegen aus einem nur ein kurzes Stück in die Flüssigkeit hineinragenden Platindraht bestand. Der Strom wurde zu Beginn dieses Versuches so schnell wie möglich auf jenen kritischen Werth gebracht, bei welchem das starke Zurückgehen desselben stattfindet, was in weniger als einer Secunde bewirkt werden konnte, sodass also die zu Anfang mit den grösseren Stromstärken erfolgende stärkere Gasentwicklung ihrer kurzen Zeitdauer wegen vernachlässigt werden konnte. Die Daten des Versuches waren in diesem Falle, bei Anwendung von 108 Volt Spannung, die folgenden:

Normale Zelle		Anomale Zelle	
Anode	124 ccm		146 ccm
Kathode	281 „		275 „
Mittlere Stromstärke 1,04 Amp.			
Zeitdauer		40 Minuten.	

Aus den beiden letzten Ziffern, von denen übrigens die erstere wegen der ziemlich starken Stromschwankungen nicht sehr genau ist, würden sich für die Anode 145 ccm Sauerstoff und für die Kathode 289 ccm Wasserstoff berechnen, sodass es also zunächst scheint, als ob gerade für die anomale Anode die beste Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie herrsche. Dass dies indessen nur ein Zufall ist, er giebt sich am besten aus der Thatsache, dass das betreffende Anodengas einen nicht unerheblichen Procentsatz von *Wasserstoff* enthält, der in diesem Falle zwar nicht mehr durch Verpuffung, wohl aber mit Hilfe der Hempel'schen Absorptionspipette nachgewiesen werden konnte, da in derselben 29,5 ccm Gas nach Ausschüttelung alkalischer Pyrogallollösung einen Rest von 2,6 ccm oder 8,8 Proc. lieferte, welcher beim Austritt aus einem engen Glasrohr angezündet werden konnte und dann mit der bekannten schwachblauen Flamme des Wasserstoffs verbrannte.

Wir glauben demnach die Zahlen des obigen Versuches so auffassen zu müssen, dass die an der Anode der *normalen* Zelle entwickelte Gasmenge wegen der Absorption

des Sauerstoffs in der grossen Flüssigkeitsmenge bei verhältnissmässig schwachem Strome hinter den theoretischen scheinbar zurückbleibt, wie dies ja bekannt ist, und dass mithin der Ueberschuss, welchen das entsprechende Gasvolumen in der anomalen Zelle im Vergleich mit jenem zeigt, eben der hier stattfindenden anomalen Elektrolyse zuzuschreiben ist. Diese Deutung wurde übrigens sodann durch den analogen Versuch mit 216 Volt, der hier nun schliesslich noch beschrieben werden soll, ausser Zweifel gestellt. Die Ausführung desselben war freilich etwas schwieriger als im obigen Falle, da hier der kurze frei in die Flüssigkeit hineinragende Platindraht meistens in schwache Rothglut gerieth und dann leicht die ihn eng umschliessende Glasröhre zersprengte, wodurch dann Unregelmässigkeiten in die Beobachtungen hineinkamen. Indessen gelang es uns doch durch Anwendung eines etwas weiteren, unten nur kurz umgebogenen Rohres, durch welches der Draht so geführt war, dass er das Glas nirgends berührte und welches nach richtiger Einstellung des letzteren oben mit Siegelack zugeschmolzen wurde, um beim Eintauchen in die Flüssigkeit ein Eintreten der letzteren und somit eine in dem Rohre selbst stattfindende Elektrolyse so weit als möglich zu verhüten, einen vollständig glatten Verlauf der Versuche zu erzielen. Ja es gelang sogar, bei einem derselben, dessen Resultate sogleich folgen werden, den ganzen Versuch mit dieser hohen Spannung ohne jegliches Glühen des Anodendrahtes durchzuführen, da vielmehr während der ganzen Zeit nur das oben näher gekennzeichnete, phosphorescenzlichtartige Glimmen an der Oberfläche desselben stattfand, das jedoch in diesem Falle viel lebhafter war, als bei Anwendung von 108 Volt.

Die bei diesem Versuche, bei welchem die Spannung an der kleinen Anode der anomalen Zelle um 208 Volt (!) herum schwankte, aufgefangenen Gasmengen waren die folgenden:

Normale Zelle		Anomale Zelle	
Anode	175 ccm		222 ccm
Kathode	377 „		371 „
Mittlere Stromstärke 1,784 Amp.			
Zeitdauer		30 Min.	

Aus den beiden letzten Zahlen ergeben sich bei normaler Elektrolyse auf Grund des Faraday'schen Gesetzes

für die Anode 186 ccm Sauerstoff und für die Kathode 372 ccm Wasserstoff, sodass also in diesem Falle, wo die Stromstärke eine erheblich grössere war als oben, auch das Anodengas in der normalen Zelle dem theoretischen Werthe schon ziemlich nahe kam, während andererseits das der anomalen Zelle denselben ganz erheblich übersteigt. Somit ist denn die an letzterer Stelle stattfindende anomale Elektrolyse in diesem Falle auch durch die anomale Grösse des Volumens des daselbst aufgefangenen Gases nachgewiesen. Ein zweiter Beweis ferner ergibt sich auch hier wieder wie oben aus der Analyse des Gases; denn wenn zwar eine Verpuffung desselben auch in diesem Falle noch nicht herbeizuführen war, so lieferten doch in der Schüttel-pipette 42,8 ccm desselben einen Rest von 4,8 ccm oder von 11,2 Proc., der mit schwachblauer Flamme verbrannte. Das entwickelte Anodengas roch ferner auch hier wieder, wie oben, sehr stark nach Ozon.

Mit allen diesen Versuchen scheint uns nun zur Genüge nachgewiesen, dass wir es bei den in Rede stehenden Zellen mit kleiner Anode sowohl bei ihrer Verbindung mit Selbstinductionsrollen wie auch ohne dieselbe mit einem bemerkenswerthen Falle von anomaler Elektrolyse zu thun haben, die aber lediglich auf die erwähnte Anode selbst beschränkt ist. Auf den näheren Charakter dieses Vorganges werden wir im dritten Theile zurückkommen, um zuvor noch kurz über einige andere bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtungen zu berichten.

II. Die Erzeugung intensiver und reiner Metallspektren mit Hülfe des Wehnelt'schen Unterbrechers.

Da es unser Wunsch war, die Verwendbarkeit des Wehnelt'schen Stromunterbrechers für Inductionsapparate nach möglichst allen Richtungen hin zu prüfen, so schien uns mit Rücksicht darauf, dass die letzteren Instrumente heutzutage auch vielfach von nicht fachmännischer Seite benutzt werden, auch die Frage von Wichtigkeit, was bei verkehrter Einschaltung der Zelle geschehen würde. Der Versuch zeigte, dass auch in diesem Falle eine regelrechte Unterbrechung des primären Stromes stattfindet, dass indessen selbst bei gleicher Stärke des Öffnungsstromes die mit unserem Inductionsapparate erzeugte secundäre Funkenlänge um mehr als die Hälfte

kleiner war, als bei normaler Schaltungsweise der Zelle. Zugleich fand im ersteren Falle eine ganz ausserordentlich starke Zerstäubung des kurzen, jetzt die Kathode bildenden Platindrahtes statt, während derselbe sich sonst kaum abnutzte. Auch der Unterbrechungsfunke hatte in beiden Fällen ein ganz verschiedenes Aussehen, eine Thatsache, die uns veranlasste, denselben auch bei der umgekehrten Einschaltung der Zelle mit dem Spectroskop näher zu untersuchen. Dabei ergab sich dann, dass das Licht desselben zwar ebenfalls wie dasjenige des Anodenfunkens die Hauptlinie des Natriums, sowie auch diejenigen des Wasserstoffs zeigte, *dass aber ausserdem darin eine Reihe von sehr hellen Linien auftrat, die nach genauerer Prüfung sich als diejenigen des Platins erwiesen.* Dies führte weiter dazu, das letztere Metall an der betreffenden Stelle durch andere zu ersetzen; und es zeigte sich dann in der That, dass jedes Mal ausser den oben genannten Natrium- und Wasserstofflinien in dem entstehenden Kathoden-Unterbrechungsfunken ein intensives und reines Spectrum des betreffenden Metalles auftrat.¹⁾ So liessen sich z. B. auf diese einfache Weise ganz ausserordentlich schöne Spectra des Aluminiums Silbers, Kupfers, Zinks, Eisens, Bleies u. s. w. erzeugen, wobei nur der *eine* Uebelstand auftrat, dass das betreffende Metall stets mehr oder weniger heftig in der Flüssigkeit zerstäubt wurde, die sich daher bei löslichen Metallen bald in eine Lösung des betreffenden Metallsalzes verwandelte, während unlösliche Metalle, wie z. B. Platin, nur eine dunkle Trübung bildeten. Dieser Umstand macht es, wenn es sich darum handelt, ein reines Spectrum zu erzeugen, erforderlich, für jedes der zu untersuchenden Metalle event. auch einen neuen Elektrolyten zu verwenden. Das Auftreten der Natrium- und Wasserstofflinien in allen diesen Spectra ist dagegen nicht als ein Nachtheil, sondern vielmehr als ein Vorzug dieser Methode anzusehen, da jene Linien wegen ihrer geringen Zahl und wegen ihrer gleichmässigen Vertheilung über das ganze Spectrum ein vorzügliches Mittel zur Orientirung darstellen. Dem Uebel-

1) Später wurde noch gefunden, dass dasselbe Licht mit fast derselben Intensität sogar auch dann auftrat, wenn die Inductionsrolle in dem Stromkreise ganz fehlte.

stande ferner, dass bei diesen Versuchen der das Spectrum erzeugende kurze Kathodendraht ziemlich schnell wegbrennt, kann man dadurch abhelfen, dass man den Draht einfach durch ein ihn ziemlich eng umschliessendes gerades und auf beiden Seiten offenes Glasrohr steckt welches senkrecht in die Flüssigkeit hineingesenkt wird. Durch einige schwache Biegungen, welche man dem Draht giebt, hält sich dann derselbe meistens von selbst in jeder, ihm einmal gegebenen Lage; und es genügt demnach, ihn von Zeit zu Zeit etwas nach unten zu vorzuschieben. Schliesslich sei noch erwähnt, dass diese Methode zur Erzeugung von Metallspectren auch insofern Interesse verdient, als man jetzt mit demselben Inductionsapparat die Linien eines Metalles zu gleicher Zeit auf zweierlei Weise, nämlich sowohl in dem primären, als auch in dem secundären Stromkreise desselben erzeugen kann, sodass man also hierdurch auf einfache Weise in die Lage versetzt ist, *vergleichende* Beobachtungen der Spectren desselben oder verschiedener Metalle anzustellen.

III. Die Theorie der Vorgänge im Wehnelt'schen Unterbrecher.

Wie schon im Abschnitte I erwähnt wurde, ist der Verlauf des Stromes in dem primären Kreise eines mit einem Wehnelt'schen Unterbrecher betriebenen Inductionsapparates wegen des Fehlens des Condensators sogar einfacher als bei Anwendung der bisher üblichen Platin- oder Quecksilberunterbrecher. Wenn daher die Herren Spies und Wehnelt ihre oben erwähnte, unserer Ansicht nach nicht zutreffende Auffassung, dass in dem Unterbrecher des letzteren wahrscheinlich eine Wechselstromresonanz stattfindet, hauptsächlich darauf stützten, dass zwischen den Elektroden des in Thätigkeit befindlichen Unterbrechers sowohl von Glühlampen als auch von Hitzdrahtvoltmetern Spannungen angezeigt werden, die diejenige der angewandten Betriebsspannung unter Umständen um das Zwei- bis Dreifache übertreffen, so ist dem gegenüber zu bemerken, dass diese Erscheinung bei jedem gut functionirenden Unterbrecher auftritt und sich auch sehr einfach aus der Theorie des Inductionsapparates erklärt. Es entsteht nämlich in dem Augenblicke der Oeffnung des primären Stromes eines Inductionsapparates nicht nur an den Enden der *secundären*

Rolle desselben, sondern auch an denjenigen der *primären* eine sehr hohe Spannung, nur dass diese letztere bei grösseren Inductionsapparaten nicht wie die erstere um 100 000, sondern etwa um 2—3000 Volt herum liegt, wie der Eine von uns schon vor längerer Zeit nachgewiesen hat.¹⁾ Diese Spannung, welche man als „*primäre Oeffnungsspannung*“ bezeichnen kann, ist die Ursache des bekannten primären Oeffnungsfunkens, den man in der hergebrachten Bezeichnungsweise als die Wirkung des sogenannten „*Extrastromes*“ anzusehen pflegt. Dieser Ausdruck würde wohl am besten aus der physikalischen Literatur beseitigt, da er die ganz falsche Vorstellung erweckt, als ob in dem Augenblicke der Stromöffnung in der primären Rolle ein besonders starker *Strom* entstünde. Dies ist aber keineswegs der Fall, da der *Strom vom Anfange bis zum Schlusse der Oeffnung continuirlich abfällt*; und alle jene Erscheinungen, die man bisher als die Wirkung dieses Extrastromes bezeichnet hat, sind denn auch keine *Strom*-, sondern *Spannungerscheinungen*. Sie verdanken eben ihr Entstehen der obenerwähnten primären Oeffnungsspannung, deren Grösse sich bei offener Secundärspule durch den Ausdruck $L \cdot di/dt$ bestimmt und also einerseits von der Grösse des Selbstinductionscoefficienten L der primären Rolle und andererseits von der Schnelligkeit des Stromabfalles oder genauer von der des Abfalles des magnetischen Feldes des Apparates abhängt. Diese Spannung tritt ferner stets zwischen denjenigen beiden Punkten des Stromkreises auf, zwischen denen die Unterbrechungsstelle liegt, in der Wehnelt'schen Zelle also zwischen den beiden Elektroden derselben, oder noch genauer, zwischen der in die Flüssigkeit hineinragenden Oberfläche des kurzen Anodendrahtes einerseits und der im Augenblicke der Unterbrechung durch eine Gas- oder Dampfschicht (vgl. p. 545 ff.) von ihm getrennten Flüssigkeit andererseits. Von der Richtigkeit dieser Bemerkungen überzeugt man sich am einfachsten, wenn man den einen Pol des Hitzdrahtvoltmeters direct mit der *Anode* der Wehnelt'schen Zelle verbindet, während man als zweite Verbindung einen mit Kautschuck isolirten Draht benutzt, dessen eines Ende an den zweiten Pol des Voltmeters fest

1) B. Walter, l. c. p. 321.

angeklemmt wird, während das andere mit einer Beisszange glatt abgekniffen und dann frei in der Flüssigkeit herumgeführt wird. Man beobachtet dann, dass das Voltmeter jetzt stets jene hohe, die Betriebsspannung event. um das Mehrfache überragende Spannung anzeigt, gleichviel an welcher Stelle der Flüssigkeit sich der aus seiner Kautschukumbüllung hervorblickende Querschnitt des erwähnten Voltmeterdrahtes befindet; man kann denselben sogar unmittelbar neben den Anodendraht in die den letzteren umsprühenden Oeffnungsfunken hineinführen, wobei man sich nur in Acht nehmen muss, dass keine metallische Berührung stattfindet. Diese Versuche bilden daher den unzweifelhaften Beweis, dass die Unterbrechung des primären Stromes durch eine dünne, den kurzen Anodendraht dicht umschliessende Schicht gebildet wird, auf deren Natur wir später zurückkommen. Dass nun aber die bei diesen Versuchen von dem Hitzdrahtvoltmeter angezeigte Spannung nicht jene Höhe erreicht, wie sie nach den oben gemachten Bemerkungen der primären Oeffnungsspannung zukommt, ergibt sich einfach daraus, dass dieses Instrument nur einen *Mittelwerth* aus den während der *ganzen* Arbeitszeit des Unterbrechers an den Klemmen desselben auftretenden Spannungen angiebt, während ein die *momentanen* Werthe dieser Grösse messendes Instrument, wie dies auch bereits a. a. O. von Hrn. Blondel gezeigt ist, für die längere Dauer des Schliessungsstromes sehr kleine, für die viel kürzere des Oeffnungsstromes dagegen sehr hohe Zahlen angiebt. In angenäherter Weise kann man dies auch mit den gewöhnlichen trägen Voltmetern der technischen Praxis zeigen, wenn man durch vorsichtiges Ausschalten des Widerstandes im primären Stromkreise die Stromstärke gerade so gross nimmt, dass die Unterbrechung in der Wehnelt'schen Zelle nur ganz langsam, etwa alle 2 bis 3 Secunden einmal, erfolgt. Man wird dann bemerken, dass das an die Zelle gelegte Voltmeter jedesmal, wenn dies stattfindet, einen je nach seiner Empfindlichkeit mehr oder weniger heftigen Ausschlag macht, für die übrige Zeit dagegen, d. h. also für die des Schliessungsstromes, einen nahezu constanten Werth angiebt.

Alles dieses gilt indessen auch für jeden anderen Unterbrecher, und so wichtig daher auch der neue Apparat für die

praktische Ausnutzung der Inductionsapparate zu werden verspricht, so scheint er uns doch für die Theorie dieser Instrumente kaum etwas Besonderes darzubieten, da auch das übrige Verhalten desselben sich mit der letzteren leicht in Einklang bringen lässt. Zu diesem Zwecke hat man nämlich nur noch die eine Thatsache zu berücksichtigen, dass die Unterbrechung in der Wehnelt'schen Zelle stets dann eintritt, wenn der Werth des Schliessungsstromes eine bestimmte Grösse erlangt hat, eine Grösse, die um so bedeutender ist, je grösser die *Oberfläche* des Anodendrahtes ist. Von der Richtigkeit dieser Thatsache überzeugt man sich am besten dadurch, dass man wieder wie oben durch vorsichtiges Ausschalten des Widerstandes den primären Strom allmählich soweit verstärkt, bis der Unterbrecher eben zu arbeiten anfängt. Man wird dann finden, dass dies für eine bestimmte Grösse der Oberfläche der Anode auch *stets bei derselben Stromstärke* eintritt und dass *diese Stromstärke mit der Oberfläche des Drahtes proportional geht*.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt sich nun aber das Verhalten des Unterbrechers auch bei schnellerer Aufeinanderfolge der Unterbrechungen in der einfachsten Weise, wenn man auf die bekannte Formel zurückgeht, welche für das Entstehen des Stromes in einem mit Selbstinduction behafteten Stromkreise gültig ist. Diese Formel, von der der Eine von uns a. a. O. nachgewiesen hat, dass sie auch für den Schliessungsstrom eines Inductionsapparates Gültigkeit besitzt, lautet:

$$(1) \quad i = \frac{E}{R} \left(1 - e^{-\frac{R}{L} t} \right);$$

und es bedeuten darin i den veränderlichen Werth des Schliessungsstromes, E die Betriebsspannung, R den gesammten Widerstand und L den Selbstinductionscoefficienten des primären Stromkreises, ferner t die Ordinate der Zeit und e die Basis der natürlichen Logarithmen. Die Curve, welche das Ansteigen des Schliessungsstromes eines Inductionsapparates darstellt, ist mithin eine logarithmische. Die Grössen E , R , L sind in diesem Falle als constante anzusehen, sodass also die Gleichung (1) unmittelbar berechnen lässt, eine wie lange Zeit

es in jedem Falle dauert, bis der Schliessungsstrom i denjenigen kritischen Werth J erreicht hat, bei welchem die Unterbrechung einsetzt, einen Werth, den wir die „*Oeffnungsstromstärke*“ nennen wollen und der auch noch deshalb von Wichtigkeit ist, weil von seiner Grösse auch die der erzeugten primären und secundären Oeffnungsspannung in erster Linie abhängt. Die Formel (1) lehrt nun, dass diese Zeit um so kleiner wird, oder mit anderen Worten, dass die Unterbrechungen um so schneller aufeinander folgen, je grösser E , je kleiner L und R sind, und dass es besonders die beiden ersteren Grössen sind, von denen diese Zeitdauer in der stärksten Weise beeinflusst wird, da die Grösse R auf der rechten Seite der Gleichung (1) *zweimal* vorkommt und das zweite Auftreten derselben das des ersten zum Theil wieder compensirt. Die *Oberfläche des Anodendrahtes* endlich, die bei dem neuen Unterbrecher noch als ein besonderes Moment hinzukommt, muss, da nach den oben erwähnten Versuchen die Oeffnungsstromstärke J proportional mit ihr wächst, nach der Gleichung (1) offenbar in dem Sinne wirken, dass die Zahl der Unterbrechungen proportional mit ihr abnimmt.

Alles dies trifft denn auch in Wirklichkeit vollkommen zu, und wir glauben daher, dass das Spiel des neuen Apparates, soweit es sich um die *Zahl* seiner Unterbrechungen handelt, nach allen Richtungen hin ohne Schwierigkeit zu übersehen ist.

Etwas Anderes ist es nun freilich, wenn wir nach denjenigen Vorgängen fragen, welche die *eigentliche Ursache der Unterbrechungen* in dem neuen Apparate bilden, Vorgänge, die übrigens mit der Theorie des Inductionsapparates nichts mehr zu thun haben, sondern vielmehr dem Gebiete der Elektrochemie, bez. des Galvanismus im allgemeinen angehören. Diese erste Ursache der Unterbrechungen ist nämlich nach unserer Ansicht einfach darin zu suchen, dass der Schliessungsstrom in demjenigen Theile der Flüssigkeit der Wehnelt'schen Zelle, welcher den kurzen Anodendraht derselben unmittelbar umgiebt, wegen des ausserordentlich grossen Widerstandes desselben eine entsprechend starke Joule'sche Stromwärme entwickelt, die von einer gewissen Stromstärke ab so gross wird, dass die Flüssigkeit an der erwähnten Stelle

zum Sieden kommt und der Draht also fast momentan von einer *Wasserdampfhülle* umgeben wird, welche die Unterbrechung des Stromes bewirkt.

Indem wir hinsichtlich des genaueren Verlaufes der Vorgänge bei der Unterbrechung auf das Spätere verweisen, wollen wir hier zunächst auf die Art und Weise, wie die soeben angenommene Wasserdampfhülle nach unserer Auffassung entsteht, noch etwas näher eingehen. Es scheint uns dies nothwendig, weil diese Auffassung z. B. von derjenigen Ansicht, welche Hr. D'Arsonval (l. c.) in dieser Beziehung vorgetragen hat, nicht unwesentlich abweicht. Nach diesem Forscher soll nämlich die Entwicklung jener Wasserdampfhülle dadurch hervorgerufen werden, dass der Platindraht der Anode zunächst weissglühend und dann von ihm aus die Flüssigkeit erhitzt wird. Abgesehen nun davon, dass Hr. D'Arsonval einen Grund für das Erglühen des Drahtes nicht angegeben hat, beweist auch sowohl die unmittelbare Beobachtung mit dem Auge wie auch diejenige mit dem Spectroskop, dass ein solches Glühen beim Wehnelt'schen Unterbrecher *nicht* stattfindet, da nämlich das Spectrum des Unterbrechungsfunkens ein discontinuirliches ist. Auch in dem Falle, wo in dem Stromkreise keine Selbstinduction vorhanden ist, und wo dann allerdings häufig, aber nicht immer ein schwaches Glühen des kurzen Elektrodendrahtes eintritt (vgl. Abschnitt I), scheint uns dieses nicht die Ursache, sondern die Folge der in Rede stehenden Wasserdampfschicht zu sein, da nämlich durch die letztere, nachdem sie einmal fertig gebildet ist, wegen der zwischen ihren beiderseitigen Grenzschichten vorhandenen sehr hohen Spannung offenbar ein Phänomen auftreten muss, das mit einem *elektrischen Lichtbogen* dem Wesen nach gleich ist und nur wegen der Anwesenheit der Flüssigkeit nicht die hohen Temperaturen dieser Erscheinung erreicht. Das Erglühen des Drahtes wäre demnach mut. mut. dieselbe Erscheinung wie dasjenige der Kohlenstäbe einer elektrischen Bogenlampe, die im Lichtbogen erglühen. Wir können demnach in allen diesen Fällen auch nicht, wie es mit Bezug auf die genannten Erscheinungen ohne Inductionsrolle vielfach geschehen ist, von einer Art von Leidenfrost'schen Phänomen reden; denn die den Wasserdampf erzeugende Wärme geht nach Obigem nicht

von dem Draht aus, sondern entsteht direct in der denselben umgebenden Flüssigkeit, und zwar, wie schon Hr. Colley (l. c.) so überzeugend dargelegt hat, einfach aus dem Grunde, weil bei dem gleichen Querschnitt von Draht und Flüssigkeit an der in Frage kommenden Stelle der Widerstand der letzteren und demnach auch die darin entwickelte Stromwärme die weitaus grössere ist.

Wollte man aber etwa als die Ursache aller dieser Erscheinungen nicht den Widerstand einer solchen Wasserdampfhülle annehmen, sondern sich mit der, von den Herren Koch und Wüllner adoptirten, etwas unbestimmten Vorstellung der Vergrösserung der „Polarisationsspannung“ an der betreffenden Elektrode begnügen, so möge noch angeführt werden, dass man besonders bei ganz allmählicher Vermehrung der Stromstärke feststellen kann, dass dem Auftreten aller jener charakteristischen Erscheinungen an der kleinen Elektrode — sowohl mit als auch ohne Inductionsrolle — stets ein deutlich wahrnehmbares Geräusch, wie von siedendem Wasser, vorausgeht und dass ferner auch die starke Schlierenbildung, welche sich dann in der Umgebung derselben in der Flüssigkeit bemerkbar macht, mit Sicherheit auf eine daselbst stattfindende, ganz ausserordentlich starke Wärmeentwicklung hinweist. Ferner kann man sich auf diesem Wege auch noch leicht davon überzeugen, dass alle diese Erscheinungen bei derselben Oberfläche des Drahtes auch stets bei derselben Stromstärke eintreten und *von der angewandten Betriebsspannung jedenfalls vollständig unabhängig sind*¹⁾, sodass es also unseres Erachtens keinem Zweifel unterliegt, dass wir es lediglich mit einer Wirkung der *Stromstärke* bez. der *Stromdichte* zu thun haben. Dass daher die Joule'sche Stromwärme die grösste Wahrscheinlichkeit als Ursache der beobachteten Vorgänge für sich hat, halten wir für zweifellos. Andererseits soll aber nicht gelehnet werden, dass auch die durch die normale Elektrolyse des Schliessungsstromes abgeschiedene Gasmenge, die ja an der Anode des Unterbrechers auf eine verhältnissmässig kleine Oberfläche zusammengedrängt ist, das Entstehen einer zu-

1) Wir haben in dieser Beziehung Spannungen zwischen 50 und 220 Volt zur Anwendung gebracht.

sammenhängenden Wasserdampfschicht daselbst begünstigen muss; ja es dürfte sogar die Thatsache, dass bei verkehrter Einschaltung der Wehnelt'schen Zelle die Unterbrechung schon bei erheblich *kleineren* Stromstärken beginnt, hauptsächlich auf diesen Einfluss zurückzuführen sein, da ja dann die an dem Draht von dem Schliessungsstrome entwickelte Gasmenge die doppelte von der früheren ist. Dass aber diese Gasentwicklung nicht *allein* die Ursache der Stromunterbrechung sein kann, sondern dass dieselbe der Hauptsache nach auf eine an der Unterbrechungsstelle auftretende Wasserdampfbildung zurückzuführen ist, ergibt sich, abgesehen von den bereits erwähnten Thatsachen, nach unserem Dafürhalten auch noch in besonders überzeugender Weise aus der im ersten Abschnitt nachgewiesenen, an der Unterbrechungsstelle des Stromes auftretenden anomalen Elektrolyse. Denn für diese scheint es uns keine andere Erklärung zu geben, als dass an der erwähnten Stelle eine *locale Zersetzung von Wasserdampf* stattgefunden haben muss, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob wir es dabei mit einer directen Elektrolyse desselben durch die zwischen den beiden Grenzflächen der Dampfschicht herrschende hohe Spannung oder mit einer chemischen Dissoziation zu thun haben, welche etwa infolge der durch Funkenentladungen local erzeugten hohen Temperaturen aufgetreten sein könnte.

Nach einer anderen Richtung hin haben wir dagegen noch eine etwas weiter gehende Aufklärung über die Erscheinungen in dem neuen Unterbrecher erhalten, indem wir nämlich den zeitlichen Verlauf, sowohl des primären Stromes, als auch des magnetischen Feldes des in Frage kommenden Inductionsapparates mit Hülfe der Braun'schen Röhre beobachteten. Da die letztere nur auf magnetische Feldänderungen reagirt, so zeigt dieselbe, wenn man sie unmittelbar in das Feld des Inductionsapparates bringt, die zeitlichen Veränderungen dieses Feldes an. Um aber mit ihrer Hülfe auch diejenigen des primären Stromes für sich allein zu beobachten, die, wie wir gleich sehen werden, durchaus nicht immer mit denjenigen des genannten Feldes übereinstimmen, hat man den Strom durch eine kleine Hilfsrolle ohne Eisenkern zu schicken und dann das magnetische Feld der letzteren Rolle, das ja dem Strom

in seinem Verlaufe unmittelbar folgt, auf die Röhre wirken zu lassen.

In dieser Weise haben wir den Verlauf der genannten beiden Grössen für den aus der kleineren, in Abschnitt I mehrfach erwähnten Primärrolle von 0,1 Henry und der grossen secundären Rolle unseres 50 cm-Funkeninductors zusammengesetzten Apparat beobachtet und zwar sowohl mit, als auch ohne Funkenübergang in der letzteren Rolle. Diese beiden Fälle waren für uns besonders deswegen von Interesse, weil sich bei den Untersuchungen in Abschnitt I gezeigt hatte, dass für sie die Menge und Zusammensetzung des an der

Primärstrom

Magnetisches Feld

ohne sekundären
Funkenübergang

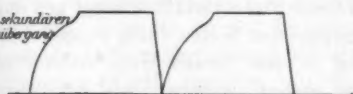


Fig. 1.

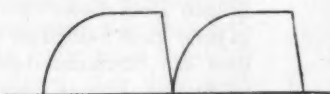


Fig. 3.

mit sekundären
Funkenübergang



Fig. 2.

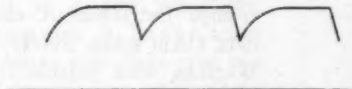


Fig. 4.

drahtförmigen Anode des Unterbrechers entwickelten Gases so ausserordentlich grosse Unterschiede zeigten.

In den vorstehenden Abbildungen (Fig. 1 bis 4) findet man nun sowohl den Verlauf des primären Stromes, wie den des magnetischen Feldes unseres Apparates, wie wir sie mit Hilfe der Braun'schen Röhre beobachtet haben, zusammengestellt. Wir bemerken dazu, dass die beiden Figuren 1 u. 2, die sich auf den Strom beziehen, unmittelbar die eigentliche, auch in dem Unterbrecher herrschende Stromstärke angeben, dass dagegen die Figuren 3 u. 4, welche den Verlauf des magnetischen Feldes darstellen, mit Bezug auf die Vorgänge im Unterbrecher deswegen von Wichtigkeit sind, weil wir aus dem Abfall der Feldstärke einen unmittelbaren Schluss auf die an der Unterbrechungsstelle entwickelte primäre Oeffnungsspannung ziehen können. Fassen wir zunächst die Fig. 1 ins Auge, so sehen

wir, da in allen Figuren der Verlauf der Zeit von links nach rechts geht, dass der Schliessungsstrom zunächst, wie bei jedem Unterbrecher, in einer gekrümmten, logarithmischen Linie aufsteigt, um dann nach einer kleinen unregelmässigen Schwankung während eines verhältnissmässig langen Zeitraumes einen constanten Werth beizubehalten, worauf dann plötzlich der Oeffnungsstrom beginnt, der durch den schnell und regelmässig abfallenden Theil der Curve dargestellt wird. Von ganz besonderem Interesse ist nun in diesem Falle der eigenthümliche Verlauf des Schliessungsstromes, da derselbe deutlich zwei Phasen erkennen lässt, nämlich einerseits den auch bei jedem anderen Unterbrecher vorhandenen, allmählich ansteigenden Ast, sowie andererseits den sonst nicht zu beobachtenden, genau geradlinigen Theil dieser Curve. Dieser Stromverlauf scheint uns nun in einer ganz besonders überzeugenden Weise dafür zu sprechen, dass die Stromunterbrechung in dem neuen Unterbrecher so zu Stande kommt, dass der Strom zunächst, wie bei jedem anderen Unterbrecher, in einer logarithmischen Linie bis zu seinem Maximalwerthe ansteigt, der sich aus der elektromotorischen Betriebskraft und dem gesammten Widerstande nach dem Ohm'schen Gesetz berechnet. Mit der Erreichung dieses Werthes wird jedoch die Unterbrechung noch nicht erfolgen können, da der Strom jetzt erst noch die den Anodendraht umgebende Flüssigkeit von ihrer bis dahin erreichten Temperatur *bis auf den Siedepunkt erhitzen muss*, ein Zeitraum, während dessen der Strom, wie die Fig. 1 zeigt und wie auch leicht verständlich ist, einen nahezu constanten Werth beibehält. Wollte man dagegen allein das sich durch gewöhnliche Elektrolyse entwickelnde Gas für die Stromunterbrechung verantwortlich machen, so ist nicht einzusehen, warum nicht die letztere *sofort* eintreten sollte, wenn der Strom den durch die Figur angezeigten Maximalwerth erreicht hat.

Andererseits lehren aber die Figg. 1 u. 2 auch noch, da nach ihnen der Strom nach jeder Unterbrechung bis zur Nulllinie herabfällt, dass dabei die entstandene Dampfschicht wieder zerstört sein muss, was nach unserer Auffassung in erster Linie infolge einer Zersetzung des Wasserdampfes durch die an der Unterbrechungsstelle auftretende *primäre Oeffnungsspannung* geschieht. Die Grösse dieser letzteren aber bestimmt sich, wie

bereits mehrfach erwähnt, durch die Schnelligkeit und Tiefe des Abfalles des magnetischen Feldes des Inductionsapparates, d. h. also in den beiden beobachteten Fällen durch die Steilheit und Länge der abfallenden Aeste der beiden Figg. 3 u. 4. In Fig. 4 geht nun dieser Abfall nicht mehr wie in Fig. 3 bis zur Nulllinie hinab, und dies rührt offenbar daher, dass im ersteren Falle der nach dem Einsetzen des Funkens in der secundären Rolle des Apparates auftretende Strom die Magnetisirung des Eisenkernes aufrecht erhält, trotzdem der primäre Strom, wie die Fig. 2 zeigt, auch in diesem Falle bis zu seinem Nullwerth hinabsinkt.

Die Wirkung des verschiedenen Abfalles des magnetischen Feldes in den beiden durch die Figg. 3 und 4 dargestellten Fällen in Bezug auf die Wehnelt'sche Zelle wird aber offenbar die sein, dass die an der Unterbrechungsstelle derselben auftretende Oeffnungsspannung im ersteren Falle einen erheblich grösseren Werth erreicht, als im letzteren, was denn auch durch ein an die Klemmen der Zelle gelegtes Voltmeter unmittelbar bewiesen wird. So zeigte beispielsweise, als bei einer Betriebsspannung von 108 Volt zu diesen Messungen ein bis zu 250 Volt reichendes Hartmann & Braun'sches Hitzdrahtvoltmeter verwendet wurde, dieses eine Spannung von etwa 150 bez. 200 Volt an, je nachdem in der secundären Rolle des Inductionsapparates ein Funkenübergang stattfand oder nicht. Des weiteren ergibt sich aber dann hieraus im Sinne unserer Auslassungen, dass die Menge des durch die betreffende primäre Oeffnungsspannung an der Unterbrechungsstelle des Stromes, d. h. an der Wehnelt'schen Anode, entwickelten anomalen Knallgases im letzteren Falle eine erheblich grössere sein wird, als im ersteren, wie wir dies im Abschnitt I festgestellt haben.

Aus allem diesen versteht man nun auch sofort die beiden Hauptmerkwürdigkeiten des neuen Unterbrechers, nämlich einerseits die Thatsache, dass derselbe auch bei gleicher Zahl und Länge der secundären Funken des Inductionsapparates doch eine erheblich grössere Energie verzehrt, als die älteren Unterbrecher, und andererseits auch die weitere Thatsache, dass derselbe nicht wie diese eines primären Condensators bedarf. Das erstere ergibt sich nämlich daraus, dass von der

aufgewandten elektrischen Energie ausser zu den auch sonst von ihr verlangten Leistungen jetzt auch noch ein erheblicher Theil zur Erzeugung von Wasserdampf gebraucht wird; und das letztere folgt wieder daraus, dass die primäre Oeffnungsspannung, die bei den älteren Unterbrechern in dem Oeffnungsfunken eine störende Nebenerscheinung verursachte und deshalb in den Condensator abgeleitet werden musste, bei dem neuen Unterbrecher sogar eine nützliche Thätigkeit entfaltet, insofern sie nämlich den durch den Schliessungsstrom gebildeten Wasserdampf wieder zersetzt und dadurch überhaupt erst wieder den Stromschluss ermöglicht. Eine theilweise Explosion des entstandenen Knallgases dürfte dabei vielleicht ebenfalls noch in Frage kommen.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, Mai 1899.

(Eingegangen 25. Mai 1899.)

8. Ueber die Grenzen des festen Zustandes III.; von G. Tammann.

(Tafel IV hierzu ist dem nächsten Hefte beigelegt.)

Die Curven, auf denen die gasförmige und flüssige Phase eines Stoffes sich im Gleichgewicht befinden, die Dampfspannungscurven, sind für viele Stoffe durchgemessen und bis zu einem oberen Grenzpunkte, bestimmt durch den kritischen Druck und die kritische Temperatur, verfolgt worden. Nur im Gebiete tiefer Temperaturen ist der Verlauf dieser Gleichgewichtscurven noch wenig bekannt.

Von den Curven, auf denen eine Flüssigkeit mit den aus ihr gebildeten Krystallen im Gleichgewicht ist, den Schmelzcurven, haben wir eine viel beschränktere Kenntniss.

Während man beim Studium der Dampfspannungscurven mit Vorrichtungen, die den Druck nach Zehnern von Atmosphären zählen, ausreicht, sind zur Verfolgung der Schmelzcurven über Temperaturgebiete, innerhalb deren die Dampfspannungscurven durchgemessen wurden, Apparate nöthig, die Drucke von Tausenden und Zehntausenden von Atmosphären herzustellen und zu messen gestatten. Die Kenntniss der Schmelzcurven ist also an die Herstellung und Messung hoher und höchster Drucke gebunden, und muss ihre Grenze in der Druckfestigkeit des widerstandsfähigsten Materiales finden.

Bis zum vorigen Jahre besaßen wir sichere Kenntniss über die Schmelzcurve nur eines Stoffes, des Naphtalins, dieselbe ist von C. Barus¹⁾ bis 1400 Atm. verfolgt worden. Dann wurden vom Verfasser einige bis höchstens 3400 Atm. verfolgte Schmelzcurven publicirt, deren zugehörige Drucke nur bis auf 5 Proc. als sicher angegeben werden konnten, weil leider damals die Verification des Hydraulicmanometers von Schäffer und Budenberg nicht vorgenommen werden konnte. Vor allem war es zur Sicherstellung der früher veröffentlichten und der jetzt folgenden Messungen geboten, das Manometer zu

1) C. Barus, Bulletin of the Geological Survey 96. p. 88. 1892.

controliren. Eine solche Controle des Manometers ist jetzt mit sehr günstigem Resultat ausgeführt worden, sodass die Correctionen, die an den früher publicirten Messungen anzubringen sind, kaum 1 Proc. der früher angegebenen Drucke betragen, infolge dessen kann das Hauptresultat der früheren Messungen: d^2T/dp^2 ist, wenn Δv und r positiv sind, negativ, als gesichert betrachtet werden.

Die Methode der Messungen.

Obwohl die Methode der Messungen schon früher beschrieben und mit einigen Beispielen belegt wurde, so möge es doch gestattet sein, noch einmal in anschaulicherer Form *das Verfahren* kurz zu beschreiben. Schliesst der Druckapparat vollkommen, so kann man für eine constante Temperatur des Bades, in dem sich die Krystalle befinden, den Schmelzdruck der Krystalle aufsuchen, indem man von Folgendem Gebrauch macht. Nach einer Druckänderung, welche nicht bis an die Schmelzcurve geht, erfolgt durch Abgabe oder Aufnahme der Compressions- oder Dilatationswärme eine der ursprünglichen Druckänderung entgegengesetzte Aenderung des Druckes, die unter den Versuchsbedingungen 10—15 Proc. der anfänglichen Druckänderung beträgt, und im Laufe von 10 bis 20 Minuten zu einem constanten Manometerstande führt. Geht dagegen Schmelzung oder Krystallisation vor sich, so ist die der willkürlichen Druckänderung folgende Aenderung des Druckes im Vergleich zu jener viel bedeutender. Bei den folgenden Versuchen befand sich der zu untersuchende Stoff gewöhnlich in der Menge von 50 ccm in einem Glasgefäss unter Quecksilberabschluss. Die Druckänderung beim vollständigen Schmelzen jener 50 ccm betrug gewöhnlich 500—700 kg. Dieses Verfahren, das durch die beigelegte graphische Darstellung zweier willkürlich herausgegriffener Beispiele illustriert wird, hat den Vorzug, dass der Gleichgewichtsdruck von zwei verschiedenen Seiten beim Schmelzen und Krystallisiren erreicht wird, dass also über die Lage des Gleichgewichtes kein Zweifel bleibt. Hierzu kommt noch, dass, wenn man systematisch, wie unten beschrieben, verfährt, die Differenz der Temperatur in der Badflüssigkeit und der in dem den zu untersuchenden Stoff enthaltenden Glascylinder beliebig verkleinert werden kann.

Beistehendes Diagramm (Fig. 1) giebt für Kohlensäure bei $0,31^\circ$ und für Naphtalin bei 170° je eine vollständige Einstellung der Schmelzdrucke. Im Falle der Kohlensäure herrschte, als zu der Messung geschritten wurde, ein Druck von etwa 3800. Wie man im Druck-Zeit-Diagramm ersieht, wurde anfangs der Druck auf 4400 gesteigert, darauf fiel der

Druck auf der Curve 1 bis 3825, hierauf wurde der Druck auf 3550 erniedrigt, worauf ein Ansteigen auf der Curve 2 bis zum Werth 3792 erfolgte. Demnach muss der Gleichgewichtsdruck zwischen 3825 und 3792 liegen. Wiederholt man nochmals, am besten zwischen den restirenden Druckgrenzen die Druckänderungen, so erhält man viel engere Grenzen, zwischen denen der Gleichgewichtsdruck liegen muss. Bei der Kohlensäure erhält man die Grenzen 3808 und

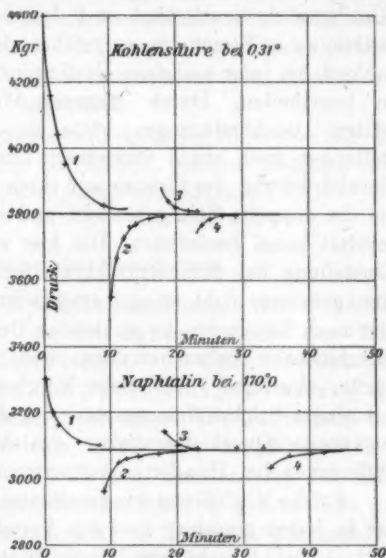


Fig. 1.

3727. Diese Einstellung ist eine der schlechtesten, da noch eine Differenz von 81 kg verbleibt, die bei längerem Abwarten zum grössten Theil verschwunden wäre. Jedenfalls ersieht man, dass die Curven 1, 2, 3 und 4 dem Gleichgewichtsdruck circa 3767, der im Diagramm durch eine Horizontale repräsentirt wird, zustreben. Würde man lange genug warten, so würden die vier Curven in dieser Horizontalen zusammenfliessen.

Typischer für den grössten Theil der folgenden Messungen ist der Fall Naphtalin, hier sind die Druck-Zeit-Curven etwas flacher, die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes also kleiner. Die Curve 3 fällt bis 3090, die Curve 4 steigt bis 3080, es verbleibt also nur eine Differenz von 10 kg,

woraus folgt, dass die Temperatur des krystallisirenden von der des schmelzenden Systems sich 10 bis 15 Minuten nach der dritten und vierten Druckänderung um nicht mehr als $0,2^{\circ}$ unterscheiden, und ihre Temperaturen von der messbaren Badtemperatur um $0,1^{\circ}$ differiren. In der Weise, wie hier beschrieben, wurde fast ausnahmslos verfahren. Neben jedem Gleichgewichtsdruck sind im Folgendem die Grenzen der Einstellungen in Klammern aufgeführt. Dieselben geben die Möglichkeit, bei jeder einzelnen Bestimmung ihren möglichen Fehler zu beurtheilen. Durch längeres Warten nach den beiden letzten Druckänderungen hätte man die Grenzen der Einstellungen noch etwas verkleinern können, doch hätte man zur Herabdrückung der Grenze auf ihren halben Werth wohl mehr als die doppelte Zeit gebraucht und schliesslich das Messungsergebn kaum beeinflusst. Die hier erreichte Genauigkeit der Einstellung des Schmelzdruckes scheint fürs erste genügend, eine grössere nicht einmal erwünscht, da der Unterschied in den nach Tausenden kg zählenden Drucken, gemessen an zwei verschiedenen Taitmanometern, wohl ebenfalls 5 kg betragen dürfte. Amagat¹⁾ fand beim Vergleich eines Taitmanometers mit einem Stickstoffmanometer, das durch directe, den Druck ausübende Quecksilbersäulen geaicht war, etwas grössere Differenzen bei Hunderten von Atmosphären.

Auf die Mittheilung des gesammten Beobachtungsmateriales, das in jedem einzelnen Fall den Verlauf der Druck-Zeit-Curven 1, 2, 3 und 4 giebt, wurde verzichtet, um den Raum, den die Tabellen einnehmen, nicht aufs fünffache anwachsen zu lassen. Es sind nur die Zeiten, die von dem Beginn bis zum Abbruch der Beobachtung verstrichen und die zu diesen gehörigen Drucke nebst den constanten Badtemperaturen aufgeführt. Die Temperaturen und Drucke sind ohne jede Correction in die Tabellen aufgenommen. Dann folgt für jeden Stoff eine weitere Tabelle, welche die corrigirten Temperaturen und Drucke durchweg in kg pro 1 cem enthält.

Der Apparat war derselbe, mit dem die früher mitgetheilten Messungen ausgeführt sind. Nur zwei Verschraubungen brauchten bei der jedesmaligen Beschickung des Eisencylinders

1) E. H. Amagat, Ann. de chim. et Phys. (6). 29. p. 75. 1893.

geöffnet und wieder geschlossen zu werden. Dies geschah mittels eines langen Schlüssels und einer Holzkeule. Um eine genügende Dichtung zu erzielen, mussten die Schrauben mit grosser Kraft auf ihre Sitze gepresst werden. War die Temperatur des Eisencylinders constant, so stand der Manometerzeiger auch bei 4500 kg einige Stunden unverändert. Solche Schlussproben wurden nur anfangs ausgeführt, denn bald stellte sich heraus, dass bei hohen Drucken der hermetische Schluss entweder vollkommen oder ganz ungenügend war, ähnlich wie bei aus Glas gefertigten Apparaten.

Auch dieses Mal erfreute ich mich der Unterstützung des Institutsmechanikers Hrn. G. Rühl, dessen Geschick und Fleiss die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Verification des Manometers.

Zur Controle des Hydraulicmanometers von Schäffer und Budenberg diente bis 600 kg pro 1 qcm das Taitmanometer mit beweglichem Stempel, über dessen Construction und Handhabung man bei Tait¹⁾ und Amagat²⁾ näheres findet. Der kleine bewegliche Stahlstempel des Taitmanometers hatte einen Durchmesser von 7,627 mm, der Broncekolben einen Durchmesser von 123,625 mm, demnach ist die Höhe der Quecksilbersäule dieses Taitmanometers, gemessen in cm, mit 3,45688 zu multipliciren, um den Druck in Atmosphären zu erhalten. Nach Verbindung des Taitmanometers mit dem Hydraulicmanometer wurde der Vergleich derselben je zweimal bei steigendem und fallendem Druck von 40 zu 40 kg pro 1 qcm am Hydraulicmanometer bis 600 kg durchgeführt. Das Mittel aus den vier Vergleichen wich von den einzelnen Ablesungen um höchstens 0,4 cm, also 1,5 Atm. ab. Nach Berücksichtigung aller Correctionen erhält man für das Hydraulicmanometer folgende Correctionen, die zu den Angaben desselben hinzuzuzählen sind.

1) P. G. Tait, *The Physics and Chemistry of the Voyage of K. Challenger. Part 4.* 1888.

2) E. H. Amagat, *Ann. de Chim. et Phys.* (6) 29. p. 544. 1893.

Von	1—100 kg	1,1 kg
„	100—200 „	3,6 „
„	200—300 „	11,0 „
„	300—400 „	13,7 „
„	400—500 „	13,7 „
„	500—600 „	14,8 „

Da das zur Verfügung stehende Taitmanometer höhere Drucke als 600 kg nicht aushielt, so wurde das spezifische Volumen des Wassers, das von Amagat so eingehend untersucht ist, der weiteren Verification des Manometers zu Grunde gelegt. Es handelt sich darum, das Volumen des Wassers bei bestimmten, durch das Hydraulicmanometer angezeigten Drucken zu bestimmen und dann für die gefundenen spezifischen Volumina des Wassers die entsprechenden Drucke in den Tabellen von Amagat aufzusuchen.

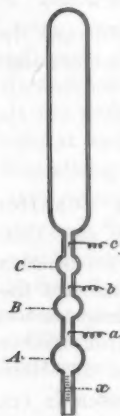


Fig. 2.

Zu diesem Zwecke diente ein Gefäß der Form Fig. 2 mit drei kugelförmigen Erweiterungen, A, B und C, in deren Verbindungsröhren von 1,5 mm innerem Durchmesser drei dünne Platindrähte, a, b und c, eingeschmolzen waren. Der Draht a war mit einem grösseren, der Draht b mit einem kleineren Widerstande verbunden, alle drei waren zusammen an einen dickeren Draht verlöthet, der aus dem Eisenblock durch ein Ebonitstück, wie früher¹⁾ beschrieben, geführt und mit einem Element verbunden war. Verbindet man andererseits den Eisenblock mit Galvanometer und Element, so ist anfangs, solange die Quecksilberkuppe sich unterhalb des Drahtes a befindet, kein Strom merkbar. Tritt aber Berührung der Quecksilberkuppe mit dem Draht a ein, so erfolgt ein Ausschlag am Galvanometer, der bei kurzem Stromschluss constant bleibt, bis die Quecksilberkuppe durch Drucksteigerung bis b gestiegen ist, dann nimmt der Ausschlag zu. Eine nochmalige Zunahme des Ausschlages wird bei Berührung der Quecksilberkuppe mit c bemerkt. Diese von Tait²⁾ ange-

1) A. Bogojawlensky u. G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 27. p. 767. 1898.

2) P. G. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 13. p. 2. 1884/85; Beibl. 10. p. 149. 1886.

gebene Methode, die auch Amagat benutzt hat, giebt sichere Resultate. Die Drucke, bei denen die Berührung der Quecksilberkuppe mit einem der Platindrähte erfolgt, und die, bei denen diese Berührung aufhört, unterscheiden sich bei den hier gewählten Dimensionen des Gefässes um weniger als 1 Atm. voneinander. Das Gefäss fasste bei 0° bis zur Marke *a* 21,9090 g Wasser. Bei 17° fasste die Kugel *A* von *a* bis *a* 10,6682 g, *B* von *a* bis *b* 8,5850 g und *C* von *b* bis *c* 6,7452 g Quecksilber. Der Druck des Hydraulicmanometers, bei dem die Berührung der Quecksilberkuppe mit *a* bei $12,91^\circ$ eintrat, betrug 929 kg, der Berührungsdruck mit *b* bei $16,68^\circ$ 1964 kg und derselbe mit *C* bei $12,91^\circ$ 2934 kg. Diesen Drucken entsprechen die specifischen Volumina des Wassers, bezogen auf Wasser von 0° , 0,96255, 0,93315 und 0,90724¹⁾, oder nach Amagat die Drucke

	938	1922	2888 kg
am Hydraulicmanometer	929	1964	2934 „
	+ 9	- 42	- 46

Demnach folgt, dass bei 940 9 kg den Angaben des Hydraulicmanometers zuzuzählen sind, bei 1964 und 2934 kg aber 42 bez. 46 kg von den Angaben desselben abzuziehen sind.

Die schliesslich an den Angaben des Hydraulicmanometers anzubringenden Correctionen sind folgende, ausser der Nullpunkts correction: von 600—1000 kg Correction + 0,016 ($p-600$), von 1000—2000 kg Correction + 6,4 — 0,05 ($p-100$) und von 2000—3000 kg Correction — 42 — 0,004 ($p-2800$). Ueber 3000 kg wurde die Correction für 3000 kg angebracht.

Schliesslich sind noch die elastischen Nachwirkungen des Hydraulicmanometers zu berücksichtigen. Nachdem anfangs die Berührung an der Marke *a* bei 1137 kg eintrat, wurde auf 3500 kg gesteigert, nach einer Stunde wurde der Druck wieder erniedrigt und bei derselben Temperatur der Berührungsdruck für *a* wieder aufgesucht, er betrug 1157, nachdem sich die Anfangstemperatur hergestellt hatte; lag also um 20 kg höher als anfangs. Nach einer Stunde war er auf 1141 gesunken, also nur um 4 kg höher als vor der Druckerhöhung bei 3500 kg.

1) Der Compressibilitätscoefficient des Glases wurde zu 0,000 022, der Ausdehnungscoefficient zu 0,000 024 angenommen.

Bei den folgenden Messungen sind grosse unvermittelte Druckänderungen vermieden. Nur beim ersten Stoff, der überhaupt untersucht wurde, beim Benzol, war auf die elastische Nachwirkung des Manometers keine Rücksicht genommen, infolge dessen finden sich auch bei diesem Stoff¹⁾ Abweichungen, die durch nicht systematische Behandlung des Manometers bedingt sind. Bei vielen Stoffen sind Bestimmungen, indem man von kleinem zu grossem Druck stieg, und dann wieder auf der Schmelzcurve zu kleinen Drucken herabging, ausgeführt, diese lassen nicht mit Sicherheit eine Verschiedenheit der Schmelzdrucke, zu denen man auf verschiedenem Wege gelangte, erkennen. Demnach sind Fehler, die von der elastischen Nachwirkung der Manometerfeder herrühren können, auf die Resultate wohl ohne Einwirkung.

Schliesslich wurden die Temperaturen durch Anbringung der Correctionen aufs Wasserstoffthermometer der Physikalischen Reichsanstalt bezogen.

Vergleich der Schmelzcurven des Naphtalins verschiedener Beobachter.

Es ist sehr wünschenswerth, die Richtigkeit der gemessenen Drucke noch auf anderem Wege zu erweisen. Hierzu lassen sich die Bestimmungen der Schmelzdrucke des Naphtalins verwenden. Die Schmelzcurve des Naphtalins ist von Carl Barus bis 1500 Atm. durchgemessen worden. Barus hat, bevor er an diese Untersuchung ging, sein Manometer sorgfältig studirt und Vergleiche mit dem Taitmanometer ausgeführt, sodass seine Druckangaben volles Vertrauen verdienen. Man findet im Folgenden einen Vergleich der Resultate von Barus mit den Resultaten der weiterhin mitgetheilten Untersuchung des Naphtalins. Das von Barus festgelegte Stück der Schmelzcurve des Naphtalins stimmt mit den neuen Messungen sehr befriedigend überein. Diese gehen auf die von Amagat gemessenen specifischen Volumina des Wassers zurück, jene giebt die direct gemessenen Drucke, beiden lagen zu Grunde die Angaben des Taitmanometers mit beweglichem Stempel.

1) Vgl. Wied. Ann. 66. p. 486. 1898.

t°	Schmelzdrucke von Barus ¹⁾ in Atm.			Mittel	Abweichungen vom Mittel	Schmelzdrucke der neuen Curve in Atm.	Diff.
88	80	90		85	5	93	+ 8
90	275	280		277	3	290	+13
100	560	560	580 570	567	7	575	+ 8
117	1050			1050		1062	+12
130	1430	1465	1410	1435	20	1420	-15

Ueber die Schmelzcurve des Naphtalins liegen jetzt noch weitere Daten von E. Mack²⁾ vor, der die Drucke, bei denen das Schmelzen des Naphtalins beginnt, direct an einem modificirten Taitmanometer bestimmte. Mack steigerte bei jeder Bestimmung den Druck solange, bis die ganze Naphtalinmenge, ca. 1 ccm, krystallisirt war, dann liess er den Druck allmählich bei constanter Temperatur des Naphtalins fallen; trat Schmelzung ein, so war das Zurücksteigen des Druckes sehr viel grösser als bei den Druckverkleinerungen vor Beginn der Schmelzung. Man ersieht aus folgendem Vergleich, dass die von Mack bestimmten Schmelzpunkte des Naphtalins regelmässiger über und unter der neuen Curve liegen. Mack's Curve

t°	Schmelzdrucke nach E. Mack in Atm.	Schmelzdrucke der neuen Bestimmungen in Atm.	Δ
86,4	150	182	+ 32
93,6	345	375	+ 30
103,6	675	665	- 10
110,9	865	881	+ 16
115,25	1045	1015	- 30
117,35	1070	1073	+ 3
117,40	1100	1078	- 22
119,75	1135	1160	+ 25
130,25	1500	1475	- 25
138,1	1675	1712	+ 37
138,9	1770	1741	- 29
139,45	1775	1758	- 17
149,6	2085	2100	+ 15
150,6	2140	2132	- 8

1) C. Barus, Geological Survey Nr. 96. p. 94. Tabelle Nr. 46. 1892.

2) E. Mack, Compt. rend. 127. p. 361—364. 1898.

ist eine vielfach gebrochene Linie, während die neu bestimmten Schmelzpunkte einen continuirlichen Curvenzug bilden. Die mittlere Abweichung, ohne Rücksicht aufs Vorzeichen, beträgt 23 Atm., mit Rücksicht auf dasselbe aber nur $-0,4$ Atm.

Naphtalin.

Das Naphtalin befand sich im gewöhnlichen Gefäß, umgeben von Quecksilber. Als Pumpenflüssigkeit diente Maschinenöl.

Nullpunkt des Manometers 225.					Nullpunkt des Manometers 225.				
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg		$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	
83,50	21	440	365	340 (50)	115,11	12	1300	1276	1278 (5)
83,51	12	250	315		115,10	18	1240	1271	
83,50	16	372	338		123,11	12	1780	1665	1617 (95)
83,51	14	310	331		125,11	11	1500	1570	
86,02	12	580	428	408 (40)	125,11	13	1660	1618	1605 (26)
86,02	14	330	388		125,11	14	1570	1592	
86,01	10	430	405	401 (9)	130,00	10	1900	1783	1755 (56)
86,01	14	375	396		130,01	9	1650	1727	
90,11	11	680	542	521 (42)	130,01	12	1780	1750	1745 (10)
90,11	13	430	500		130,01	15	1720	1740	
90,11	13	550	518	514 (8)	140,10	14	2200	2035	
90,11	15	470	510		140,10	8	1850	1952	
95,20	12	840	677	659 (35)	140,10	10	2040	2023	2022 (3)
95,21	8	570	642		140,10	10	1950	2020	
95,21	8	685	657	654 (7)	140,10	13	2065	2028	2024 (8)
95,21	12	630	650		150,10	9	2540	2358	
105,71	14	1100	1000	981 (38)	150,10	25	2230	2366	2372 (12)
105,72	11	870	962		150,10	9	2450	2378	
105,71	10	1000	978	975 (6)	150,10	5	2350	2366	2372 (11)
105,72	13	940	972		150,10	8	2400	2377	
105,70	13	700	922	974 (103)	161,02	9	3000	2780	2766 (28)
105,70	14	1200	1025		161,00	9	2630	2752	
105,71	11	925	972	977 (10)	161,01	7	2820	2758	2755 (6)
105,70	13	1030	982		161,01	10	2700	2752	
115,11	12	1440	1340	1270 (40)	170,01	7	3300	3100	3085 (90)
115,11	12	1170	1250		170,01	8	2960	3070	
115,12	10	1342	1290	1272 (47)	170,01	14	3140	3090	3085 (10)
115,11	12	1400	1295		170,01	10	3040	3080	
115,11	15	1160	1248						

Graphisch interpolirt					Graphisch interpolirt				
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	Δ	p kg	$t_{\text{cor.}}$	$t_{\text{ber.}}$	Δ	
79,80	1	80,0	11		1	79,80	79,80	+0,0	
83,51	110	90,0	288	277	500	97,22	97,53	+0,1	
86,01	179	100,0	580	292	1000	113,76	114,47	+0,7	
90,11	290	110,0	880	300	1500	129,96	130,50	+0,5	
				313					
95,21	443	120,0	1195	305	2000	145,70	145,64	-0,1	
105,71	765	130,0	1500	310	2500	160,36	159,96	-0,4	
115,06	1050	140,0	1810	310	3000	175,0	173,3	-1,7	
125,01	1364	150,0	2145	335	3500	187,0	185,8	-1,2	
				331					
129,91	1498	160,0	2486	344					
138,9	1762	170,0	2880	366					
148,9	2103	180,0	3196	410					
159,8	2485	190,0	3606						
169,8	2814								

Die Schmelztemperaturen $t_{\text{ber.}}$ wurden mit Hülfe der Interpolationsformel: $t = 79,80 + 0,03657 p - 0,00000180 p^2$ berechnet. Durch Zufügung eines weiteren Gliedes könnte der Anschluss an die Beobachtung verbessert werden. Die Extrapolation ergibt, dass der maximale Schmelzpunkt des Naphthalins ungefähr bei 261° und 11500 kg Druck liegen würde. dT/dp berechnet sich aus $\Delta v = 0,0180$ ccm pro 1 g und $r = 35,6$ Cal. bei $p = 1$ zu $0,0439^\circ$, gefunden wurde $0,03657^\circ$.

Die Bestimmung der Wasservolumina war nach der Bestimmung der Schmelzcurven der Blausäure, des Xylols, Chlorcalciumhydrats, Ammoniumnitrats, Aethylendibromides und der Essigsäure ausgeführt worden. Gleich darauf wurde die Schmelzcurve des Naphthalins bestimmt, dann wurde die Untersuchung der übrigen Stoffe ausgeführt, und zum Schluss nochmals ein Theil der Schmelzcurve des Naphthalins durchmessen, deren neu bestimmte Werthe unten folgen. Der Vergleich dieser ersten und zweiten Bestimmungen ergibt, dass die Drucke der zweiten etwas niedriger liegen als die der ersten. Da aber die Differenzen zwischen den ersten und zweiten Bestimmungen das Doppelte des möglichen Fehlers einer Bestimmung nicht übersteigen, so darf wohl behauptet werden, dass sich während der Zeit, über die sich die Versuche erstrecken, die Angaben des Manometers nicht merklich geändert haben.

Nullpunkt des Manometers 242.					Nullpunkt des Manometers 242.				
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$ kg			$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$ kg		
121,0	8	1210	1365	1424 (118)	171,0	11	3050	3075	3090 (30)
121,0	7	1570	1483		171,0	10	3130	3105	
121,0	19	1390	1423	1436 (26)	181,0	8	3300	3470	3486 (33)
121,0	14	1470	1449		181,0	6	3600	3503	
151,0	9	2250	2354	2404 (99)	181,0	5	3460	3482	3488 (13)
151,0	11	2550	2453		181,0	5	3510	3495	
151,0	8	2370	2405	2415 (21)	191,0	10	3680	3849	3880 (63)
151,0	9	2453	2426		191,0	7	4020	3912	
171,0	11	2950	3048	3090 (85)	191,0	9	3850	3891	3898 (14)
171,0	7	3210	3133		191,0	8	3920	3905	

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	t	erste Bestimmung	zweite Bestimmung	Δ
120,1	1189	120	1195	1185	10
150,1	2129	150	2145	2125	20
170,1	2802	170	2830	2798	32
180,1	3200				
190,1	3610				

Wasser.

Das Wasser wurde im gewöhnlichen Glasgefäß unter Quecksilberabschluss, umgeben von Quecksilber, untersucht. Als Pumpenflüssigkeit diente ein Gemisch von 4 Theilen Glycerin und 1 Theil Wasser, weil das Maschinenöl bei 2500 kg und Temperaturen unter 0° krystallisirt. Es wurden zwei voneinander unabhängige Versuchsreihen ausgeführt. Jedesmal wurde bei der tiefsten Temperatur mit Aufsuchung des Schmelzpunktes begonnen und dann durch Zugießen von Wasser zur Kältemischung die Temperatur gesteigert.

50 ccm Wasser wurden bei Zimmertemperatur auf 3000 kg gebracht und in einer Kältemischung von Salz und Schnee auf -21° abgekühlt. Unter diesem Druck fand bei -21° im Verlauf einer Stunde keine Krystallisation statt. Erst als der Druck auf 1500 kg erniedrigt war, begann die Krystallisation unter schnellem Steigen des Druckes.

Nullpunkt des Manometers 220.

Nullpunkt des Manometers 220.

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	
-21,05	5	2300	2235	2240 (11)
-21,05	8	2140	2246	
-21,05	6	2300	2265	2264 (1)
-21,05	5	2220	2264	
-21,03	9	2320	2267	2265 (3)
-21,03	10	2240	2264	
-15,50	7	1500	1805	1846 (83)
-15,50	6	2060	1888	
-15,42	7	1800	1882	1893 (22)
-15,42	6	1940	1904	
-15,42	7	1870	1895	1897 (5)
-15,42	11	1930	1900	

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	
-9,55	10	1080	1310	1327 (35)
-9,55	8	1480	1345	
-9,41	9	1290	1333	1336 (6)
-9,41	12	1370	1339	
-5,70	7	1010	932	921 (22)
-5,70	10	850	910	
-5,70	10	970	955	937 (35)
-5,70	12	910	920	
-3,54	6	400	600	650 (100)
-3,54	8	800	700	
-3,52	10	600	675	677 (5)
-3,52	9	720	680	

Da dT/dp bei tieferen Temperaturen merklich wächst, so wurden die Messungen bei noch tieferen Temperaturen fortgesetzt. Leider machte das grosse Gewicht des Eisencylinders (32 kg), in den das Gefäss mit dem zu untersuchenden Stoff gestellt wurde, es nicht möglich, die Untersuchung auf noch tiefere Temperaturen, als man dieselbe mit einer Chlorcalcium-Kältemischung erreichen kann, auszudehnen. Der 100 ccm fassende Innenraum des Eisencylinders und dessen Verbindungsrohr, sowie die Pumpe wurden mit Wasser gefüllt und darauf Maschinenöl nachgepresst, welches nicht in den auf -20° abgekühlten Eisencylinder gelangte. Schliesslich wurde der Cylinder auf -42° abgekühlt und mit dem Aufsuchen der Schmelzpunkte nach Herstellung des Temperaturgleichgewichtes begonnen. Die Temperaturen wurden bis -30° mit einem Alkoholthermometer, das bei -30° mit dem Normalthermometer verglichen war, gemessen.

$t_{\text{cor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	Min.	Enddrucke
-40,6	16	2200	2363		$p_{\text{uncor.}}$
-40,5	8	2200	2385		
-40,5	10	2620	2510		
-39,0	0,5	2380	2440	4	2465
-39,0	0,5	2540	2500	4	2500 2482 (35)
-39,0	1	2460	2465	4	2468
-39,0	0,5	2520	2500	4	2495 2481 (27)

$t_{\text{cor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	Min.	Enddrucke	$p_{\text{uncor.}}$
— 36,0	1	3000	2890	12	2770	
— 35,6	1	2300	2380	8	2420	
— 35,5	1	2580	2520	6	2500	2481 (38)
— 35,5	1	2400	2460	5	2462	
— 35,4	1	2520	2490	6	2482	2475 (14)
— 35,4	1	2455	2465	7	2468	
— 33,8	1	1990	2160	4	2210	2417 (415)
— 33,3	4	2750	2625		2625	
— 31,0	1	2200	2270	3	2290	2376 (170)
— 31,0	1	2500	2460	3	2460	
— 31,0	1	2540	2500	3	2490	2460 (60)
— 31,0	1	2380	2430	3	2430	
— 30,8	3	2430	2440			
— 30,7	3	2485	2472	2456 (32)		
— 26,0	6	2385	2398			
— 26,0	4	2480	2460	2429 (62)		
— 26,0	5	2395	2410			
— 26,0	5	2500	2462	2436 (52)		
— 23,8	8	2385	2362			
— 23,0	5	2290	2305	2333 (57)		

Bei tieferen Temperaturen unter -30° geht das Zurückfallen und Zurücksteigen des Druckes anfangs schneller vor sich als bei höheren Temperaturen, dann verlangsamt sich aber dasselbe und bleibt gegenüber dem bei höheren Temperaturen zurück. Man überblickt diese Verhältnisse auf dem Diagramm Fig. 3, in dem die Druck-Zeit-Curven für die Temperaturen $-9,4$, $-39,0$ und $-40,5^{\circ}$ eingetragen sind. Das anfänglich schnelle Zurückfallen des Druckes gegen die ursprüngliche Lage hin ist bei tieferen Temperaturen wohl dadurch bedingt, dass hier die Schmelzwärme sehr gering ist, wie aus dem fast senkrechten Verlauf der Schmelzcurve zu schliessen ist. Um bei tieferen Temperaturen zu kleinen Gleichgewichtsgrenzen zu gelangen, darf man die Drucke nur wenig um den Gleichgewichtsdruck herum ändern. Das Gefrieren und Schmelzen geht hier rasch nur bei bedeutenden Ueber- oder Unterdrucken vor sich.

Bei $-40,5^{\circ}$ wäre der uncorrigirte Gleichgewichtsdruck 2447 bez. 2436, also kleiner als der bei $-39,0$ 2481. Demnach würde zwischen -35 und -40° die Schmelzwärme des

Eises, da hier dT/dp unendlich ist, Null, unterhalb -39° wäre die Schmelzwärme negativ. Sollte eine spätere Wiederholung dieser Messungen eine Bestätigung bringen, so müsste bei tieferen Temperaturen und $p=1$ ein zweiter Schmelzpunkt des Eises liegen, bei dem das doppelbrechende Eis in einen

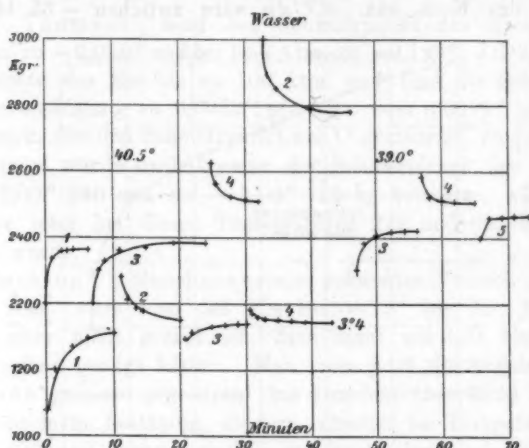


Fig. 3.

amorphen Stoff, in Wasser von hoher Viscosität, übergeht. Dieser zweite Schmelzpunkt liegt unter -70° , denn bei dieser Temperatur verliert das Eis weder seine Doppelbrechung, noch ändert es in freien Stücken sein Aussehen. An Glas gefrorenes Eis wird beim Abkühlen auf -70° rissig.

In folgender Tabelle sind die corrigierten Schmelztemperaturen und -drucke verzeichnet, und zwar nur solche Einstellungen, bei denen die Differenzen der Enddrucke möglichst klein sind.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	kg	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	kg
0,00	1		- 21,11	2002	(1)
- 3,44	473	(5)	- 23,8	2069	(57)
- 5,71	737	(85)	- 26,0	2172	(52)
- 9,40	1116	(6)	- 26,0	2165	(62)
- 9,54	1107	(14)	- 31,0	2195	(60)
- 15,45	1643	(6)	- 35,4	2211	(14)
- 15,45	1650	(9)	- 39,0	2217	(27)
- 21,09	2003	(3)	- 40,5	2177	(125)

Das Diagramm Fig. 4 giebt einen Ueberblick der erhaltenen Resultate. Die Schmelzcurve des Eises verläuft nicht, wie man bisher vermuthete, geradlinig, sondern krümmt sich stark der Druckaxe zu. Zwischen -30 und -40° übt eine kleine Druckänderung einen bedeutenden Einfluss auf den Schmelzpunkt des Eises aus. dT/dp wäre zwischen -35 bis 39°

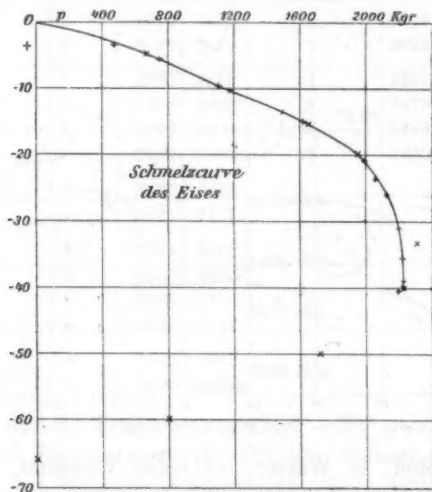


Fig. 4.

$0,6$, zwischen -31 bis -35° $0,28$, während bei 0° der Werth von dT/dp nur $0,0071$ beträgt. Berechnet man aus den graphisch für Temperaturen bis -20° von 5 zu 5° interpolirten Schmelzdrucken eine Interpolationsformel, so findet man: $p = -140,0t + 2,11t^2$. Bis -20° ist der Anschluss an die Erfahrung gut, unter -20° aber nicht mehr genügend. Im Diagramm deuten die liegenden Kreuze die aus der Formel extrapolirten Schmelzdrucke an. Die Interpolationsformel giebt für $p=0$ den Werth $0,00714$ von dT/dp , während Clausius¹⁾ $0,00711$ pro kg unter Annahme von $\Delta v = 0,1087$ ccm und $r = 79 = \text{cal.}$ berechnete.

1) R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie p. 172. 1876.

t	$p_{\text{gef.}}$	$p_{\text{ber.}}$
0,0	0	0
- 5,0	665	648
-10,0	1175	1189
-15,0	1618	1626
-20,0	1950	1956

W. Thomson¹⁾ fand den Schmelzpunkt des Eises bei 8,1 Atm. zu $-0,059^\circ$ und bei 16,8 Atm. zu $-0,129^\circ$. J. Dewar²⁾ untersuchte das Eis bis zu 700 Atm. und fand die Schmelzpunktserniedrigung zu $0,0072^\circ$ pro Atm. oder $0,0069^\circ$ pro kg, den Druck, der den Schmelzpunkt um 1° erniedrigt, zu 145 kg. Demgemäss würde nach Dewar der Schmelzdruck des Eises bei $-2,00^\circ$ 290 und bei $-5,00^\circ$ 725 kg betragen, während derselbe jetzt bei diesen Temperaturen 272 und 665 kg gefunden wurde.

Mousson³⁾ schliesst aus seinem bekannten Versuch „unter 13000 Atm. wäre also das Eis bei -18° bis 20° flüssig, womit aber nicht gesagt ist, dass nicht ein weit kleinerer Druck schon genügt hätte“. Man kann jetzt die Angabe von Mousson genauer präcisiren: bei Drucken über 2220 kg ist Eis nicht mehr beständig, sondern schmilzt bei Temperaturen bis -40° und wahrscheinlich erst recht bei noch tieferen Temperaturen. Ferner zeigen diese Versuche, dass die Annahme, die Schmelzwärme und Volumendifferenz gehen gleichzeitig durch Null, nicht richtig ist. Zwischen -39 und -40° ist die Schmelzwärme Null, weil hier dT/dp unendlich wird, und doch beträgt, wie aus den Druckänderungen zu urtheilen ist, die Differenz der specifischen Volumina von Eis und Wasser noch *mindestens* 2 Proc., während dieselbe bei 0° und 1 Atm. 8 Proc. beträgt.

Kohlensäure.

Die käufliche, einer Stahlflasche entnommene Kohlensäure wurde krystallisirt in einer Holzform zu einem durchscheinenden Cylinder⁴⁾ von 80 ccm Inhalt zusammengeschlagen, in

1) W. Thomson, Pogg. Ann. 81. p. 163. 1850.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 30. p. 533. 1880.

3) A. Mousson, Pogg. Ann. 105. p. 172. 1858.

4) H. Landolt, Berichte der chemischen Gesellsch. in Berlin 17. p. 420. 1884.

Schreibpapier gewickelt und in den Versuchscylinder geschoben. Als Pumpenflüssigkeit diente ein Gemisch von 4 Theilen Glycerin und 1 Theil Wasser. Als einmal bei -20° der Versuchscylinder geöffnet wurde, erwies sich, dass das Glycerin kaum die oberste Lage Schreibpapier, nachdem ein Druck von 4000 kg geherrscht, durchfeuchtet hatte. Dieser Umstand, sowie der, dass die Schmelzcurve der Kohlensäure auf den von Villard und Jerry¹⁾ bei $-56,7^{\circ}$ und 5,1 Atm. bestimmten Schmelzpunkt der Kohlensäure hinweist, machen es sehr unwahrscheinlich, dass sich ein Theil der Glycerinwassermischung in der flüssigen Kohlensäure gelöst hat. Hierfür spricht ferner auch der Umstand, dass die Einstellungen der Schmelzdrucke nicht, so wie bei einem Gemisch, sondern so wie bei einem homogenen Stoff vor sich gehen. Die Bestimmungen wurden bei der niedrigsten Temperatur jeder der drei mit neuen Füllungen angestellten Beobachtungsreihen begonnen und dann die Temperatur successive gesteigert.

Nullpunkt des Manometers 225.

I				
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	
- 42,0	5	1010	1100	1140 (80)
- 42,0	6	1300	1180	
- 42,0	14	760	1000	
- 42,0	8	1430	1215	1107 (215)
- 39,9	15	1000	1146	1177 (62)
- 39,7	7	1280	1208	
- 39,5	8	1145	1176	
- 39,4	11	1210	1184	1180 (8)
- 27,50	12	1600	1770	1810 (80)
- 27,40	13	2000	1850	
- 27,05	12	1780	1840	
- 26,95	12	1880	1850	1845 (11)
- 17,65	8	2240	2384	2409 (51)
- 17,70	8	2700	2435	
- 17,61	8	2380	2424	
- 17,55	8	2480	2430	2427 (6)

Nullpunkt des Manometers 225.

I				
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	
- 7,50	5	3200	3066	3063 (9)
- 7,50	11	2800	3060	
+ 3,10	9	3800	3435	3415 (40)
+ 3,10	3	3300	3395	
+ 3,10	4	3700	3420	
+ 10,80	5	4000	3777	3758 (37)
+ 10,80	3	3600	3740	
II				
- 18,50	9	2100	2390	2397 (13)
- 18,37	10	2640	2405	
- 13,28	12	2450	2730	2735 (10)
- 13,28	8	2940	2740	
- 4,10	10	2950	3245	3249 (11)
- 4,10	14	3380	3254	

1) P. Villard u. R. Jerry, Compt. rend. 120. p. 1413. 1895.

Nullpunkt des Manometers 225.

II			
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg
+ 0,11	14	3500	3730
+ 0,12	15	3940	3742
			3736 (12)
+ 5,53	9	3700	4050
+ 5,50	6	4420	4170
			4110 (20)
+ 5,51	6	4550	4218
+ 5,50	12	4000	4178
			4198 (40)
+ 10,25	4	3960	4143
+ 10,24	10	4400	4130
			4136 (13)
+ 10,17	3	4425	4220
+ 10,20	15	4080	4215
			4217 (5)

Nullpunkt des Manometers 225.

III			
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg
0,31	9	4400	3825
0,31	8	3550	3792
			3806 (132)
0,31	4	3840	3808
0,31	6	3775	3727
			3767 (81)
5,30	10	3950	4210
5,31	12	4400	4218
			4214 (8)
11,11	9	4050	4335
11,12	11	4520	4280
			4307 (55)
10,31	6	4940	4650
10,30	7	4440	4610
			4630 (40)
15,00	7	5400	5170 ¹⁾

I	
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$
- 40,0	926
- 37,5	965
- 27,1	1592
- 17,64	2158
- 7,49	2792
3,20	3156
10,92	3487

II	
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$
- 18,49	2129
- 13,28	2465
- 4,10	2978
0,21	3465
5,63	3839
10,36	3946

III	
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$
0,41	3496
5,41	3943
11,23	4036
10,42	4359
15,12	unter 4900

Im Diagramm Taf. IV, Fig. 2 sind die Schmelzpunkte der Kohlensäure eingetragen. Dieselben ordnen sich von $p=5$ und $t=-56,7$ bis $p=2800$ und $t=-7,5$ in einen continuirlichen Curvenzug. Auf dieser Curve a schmilzt die gewöhnliche krystallisirte Kohlensäure I. Vom letzten Punkt an hat man drei verschiedene Curven zu unterscheiden. Die Curve b , die Fortsetzung von a und die Curve c . b ist die Schmelzcurve einer neuen Modification II, deren Schmelzpunkt unter $p=0$, geradliniger Extrapolation nach zu urtheilen, bei -85° liegen würde. Man gelangt auf diese Curve, wenn man den Druck, wie bei der Versuchsreihe I, genügend niedrig hält. Steigert man denselben, so gelangt man auf die Curve c , die Umwandlungscurve der Modificationen I und II.

1) Diese Messung konnte nicht beendet werden, da nach der letzten Ablesung die untere Wulst des stählernen Verschlussstückes am Eisen-cylinder an 3 Stellen gleichzeitig riss, und die Kohlensäure entwich, indem sie den Beobachter mit dem Badinhalte überschüttete.

Unterhalb a bis zum Tripelpunkt bei $p=2800$ und $t=-7,5$ und oberhalb desselben, unterhalb der Umwandlungcurve c ist I absolut stabil. Erniedrigt man langsam den Druck, der auf einem der Punkte der Curve c herrscht, so verschwindet die Phase I, indem dieselbe in II übergeht. Wird die Druckerniedrigung rasch aber nicht unter die Punkte von b ausgeführt, so beginnt A , wenn der Druck kleiner ist, als den Punkten auf a entspricht, zu schmelzen, wodurch der Druck bis zu einem Punkte von a steigt. Wird nun der Druck erhöht, so fällt er wieder auf a zurück, solange noch flüssige Kohlensäure vorhanden ist. In dieser Weise wurden die Punkte bei $10,36^\circ$ und $11,23^\circ$ in den Versuchsreihen II und III aufgesucht. Würde man den Druck constant unter a , oberhalb b in Abwesenheit von II halten, so würde I vollständig schmelzen, wobei der Druck steigen würde, bis eventuell II spontan entsteht, worauf der Druck zu fallen beginnen würde. Beim Aufsuchen der beiden letzten Punkte auf der Curve a wurde noch eine merkwürdige Erscheinung bemerkt. Nach der Drucksteigerung fiel der Druck auf einen etwas tieferen Werth als er nach der Druckverminderung gestiegen war. Das wird wohl durch Bildung von II, welche Phase sicher vorhanden war, da man von der Umwandlungcurve c kam, bedingt. Die beiden letzten Punkte der Curve a müssten dann etwas tiefer liegen, als gefunden wurde. Für die Schmelzcurve von I, a wurden graphisch interpolirt die Punkte:

p kg	t	Δ	$t_{\text{ber.}}$
0	- 56,8		
500	- 47,4	9,4	
1000	- 38,0	9,4	- 37,6
1500	- 28,8	9,2	
2000	- 20,5	8,3	- 20,0
2500	- 12,25	8,2	
3000	- 4,0	8,2	- 3,8
3500	+ 3,5	7,5	
4000	+ 10,5	7,0	+ 10,8

Die Interpolationsformel

$$t = -56,8 + 0,01999 p - 0,00000075 p^2$$

gibt, wie die Werthe unter $t_{\text{ber.}}$ zeigen, einigermaassen Anschluss an die Beobachtungen. Der maximale Schmelzpunkt

von I würde bei 13000 kg und $+60^\circ$ liegen. Von der Schmelzcurve von II, *b*, sind nur zwei Punkte ausser dem Tripelpunkt bekannt. Eine Gerade, die nahe durch diese Punkte geht, hat die Gleichung $t = -7,5 + 0,0275(p - 2800)$. Die Umwandlungcurve von I in II wird durch die Gleichung $t = -7,5 + 0,0114(p - 2800)$ dargestellt.

Bei der kritischen Temperatur der Kohlensäure 31° würde der Schmelzpunkt von I 6070, der von II 4200 und der Umwandlungsdruck ca. 6500 kg betragen. Es liegt kein Grund vor, dass beim kritischen Punkt eine Discontinuität oder eine Richtungs-

Aethylendibromid.

Nullpunkt des Manometers 200.

Schmelzcurve I				Schmelzcurve II			
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg
15,00	12	320	416	80,02	14	3620	3529
15,00	18	520	420	80,03	13	3720	3650
25,01	19	920	817	80,03	14	3415	3492
25,01	20	716	805	80,02	17	3550	3510
35,02	17	1340	1227	85,31	25	3918	3830
35,03	18	1110	1216	85,30	18	3780	3856
45,02	18	1740	1658	75,00	20	3010	3200
45,03	17	1560	1646	75,00	12	3350	3290
45,00	14	1500	1650	75,01	11	3217	3250
45,00	16	1760	1658	75,01	11	3295	3262
50,00	17	1680	1883	65,01	9	2600	2690
50,01	19	2010	1890	65,01	9	2838	2789
55,00	14	1940	2094	65,01	12	2720	2750
55,01	16	2195	2104	65,01	15	2785	2770
60,01	19	2200	2309	55,00	15	2150	2252
60,02	14	2410	2317	55,01	10	2360	2329
70,01	14	2580	2812	55,00	15	2262	2287
70,02	14	2950	2818	55,01	8	2320	2310
80,03	17	3180	3347	39,70	12	1300	1485
80,02	17	3510	3355	39,70	9	1600	1510
80,02	10	3200	3392	30,20	9	900	1070
80,03	10	3407	3418	30,20	12	1190	1085
				22,60	8	560	730
				22,60	11	850	744
				16,10	12	390	472
				16,10	12	380	485

änderung der Schmelzcurven eintritt, da hier die Schmelz- und Sublimationswärme gleich sind, und auch die Aenderung der Werthe r und Δv mit T und p aller Wahrscheinlichkeit nach wie unterhalb der kritischen Temperatur vor sich geht.

Schmelzcurve I		Schmelzcurve II	
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
9,95	1	79,99	3255
15,02	223	85,26	3597
25,05	625	74,99	3010
35,08	1028	65,00	2515
45,07	1432	55,00	2055
45,05	1434	Schmelzcurve III	
50,04	1654	39,76	1286
55,02	1857	30,25	889
60,02	2070	22,65	552
70,00	2570	16,14	289
79,99	3105		

Graphisch interpolirt.

Schmelzcurve I				Schmelzcurve II		
$p_{\text{cor.}}$	$t_{\text{cor.}}$	Δ	$t_{\text{ber.}}^1)$	$p_{\text{cor.}}$	$t_{\text{cor.}}$	Δ
1	9,6	12,8		1	9,0	
500	21,9	12,5	22,3	500	21,4	12,4
1000	31,4	12,2	34,4	1000	32,9	11,5
1500	46,6	11,7	46,1	1500	44,1	11,2
2000	58,3	10,8	57,2	2000	54,0	9,9
2500	69,1	9,0	67,9	2500	64,6	10,6
3000	78,1		78,0	3000	74,8	10,2
				3500	84,0	9,2

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ I	$p_{\text{cor.}}$ II	Δp_I	Δp_{II}
10,0	20	43	403	402
20,0	423	445	399	435
30,0	822	880	403	420
40,0	1225	1300	420	500
50,0	1645	1800	427	470
60,0	2072	2270	493	495
70,0	2565	2765	540	490
80,0	3105	3255		

1) Die Werthe $t_{\text{ber.}}$ sind mit Hülfe der Formel

$$t = 9,6 + 0,0258 p - 0,000001 p^2$$

berechnet. Das Maximum der Curve würde bei $p = 12900$ und $t = 178^\circ$ liegen.

Das Aethylendibromid wurde im gewöhnlichen Gefäß, umgeben von Maschinenöl, untersucht. Bei 15° wurde angefangen und successiv zu höheren Temperaturen vorgeschritten. Die gefundenen Schmelzpunkte liegen bis 80° auf einem continuirlichen Curvenzuge. Bei 80° ging eine spontane Umwandlung der bei $9,6^{\circ}$ und $p = 1$ schmelzenden Modification, deren Schmelzcurve mit a bezeichnet ist, vor, der Schmelzdruck stieg. Darauf wurde noch eine Bestimmung bei $85,3^{\circ}$ ausgeführt und dann das Bad successiv unter Fortsetzung der Bestimmungen abgekühlt. Die Curve, auf der jetzt die Schmelzpunkte liegen, unterscheidet sich wesentlich von der ersten Curve (Taf. IV, Fig. 2). Dieselbe scheint keinen continuirlichen Curvenzug zu bilden. Es lassen sich diese Punkte als die zweier unter kleinem Winkel bei 60° und 2200 kg sich schneidenden Curven auffassen. Ist diese Deutung richtig, so müsste von diesem Schnittpunkt noch eine dritte Curve, die Umwandlungscurve zweier Modificationen, ihren Ausgang nehmen. Nach dieser vierten Curve ist nicht gesucht worden.

Blausäure.

Nullpunkt des Manometers 150.				Nullpunkt des Manometers 150.			
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$ kg		$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$ kg	
+ 0,10	24	1010	790	+ 30,20	10	2800	2632
+ 0,10	17	940	800	+ 30,20	14	2822	2640
+ 0,10	13	620	763	+ 30,20	19	2480	2570
+ 0,10	24	880	780	+ 30,20	16	2642	2596
+ 0,10	21	720	772	+ 30,20	18	2562	2586
+ 0,10	21	820	780				
+ 0,10	17	820	781	+ 40,21	20	3490	3350
+ 0,10	17	740	779	+ 40,20	18	3220	3310
				+ 40,20	11	3852	3825
+ 8,82	14	1500	1280	+ 40,20	17	3290	3318
+ 8,82	15	1118	1218				
+ 8,82	14	1290	1238	+ 50,20	17	4280	4148
+ 8,82	19	1205	1234	+ 50,20	21	4035	4120
+ 20,20	25	2145	1930	+ 50,20	16	4150	4130
+ 20,20	19	1815	1917	+ 50,21	22	4100	4122
+ 20,20	19	1960	1920				
+ 20,20	19	1890	1918				

Interpolirt wurden:

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	$p_{\text{cor.}}$	$t_{\text{cor.}}$	Δ	$t_{\text{ber.}}$
- 13,40	1	0	- 13,40	10,5	
+ 0,08	644	500	- 2,88	10,1	
+ 8,80	1086	1000	+ 7,18	8,2	7,00
+ 20,18	1736	1500	+ 15,4	7,8	
+ 30,19	2397	2000	+ 23,2	7,2	24,4
+ 40,21	3126	2500	+ 30,4	7,0	
+ 50,90	3930	3000	+ 37,4	6,5	38,9
		3500	+ 43,9	6,2	
		4000	+ 50,1		50,6

Die Schmelzcurve der Blausäure krümmt sich deutlich zur Druckaxe Taf. IV, Fig. 1. Die Werthe $t_{\text{ber.}}$ ergeben sich aus der Formel $t = -13,4 + 0,02187 p - 0,000001475 p^2$. Der maximale Schmelzpunkt würde ungefähr bei 7400 kg und 81° liegen.

Die wasserfreie Blausäure besass den Schmelzpunkt $-13,4^\circ$, dieses Präparat war also etwas reiner als das von Gautier¹⁾ dargestellte, welches den Schmelzpunkt $-14,0^\circ$ hatte.

Die Blausäure wurde krystallisirt im gewöhnlichen Gefäss unter Quecksilberabschluss in den auf 0° abgekühlten Eisencylinder gebracht und der Druck sofort gesteigert. Die Bestimmungen der Schmelzdrucke wurden in der Reihenfolge der Daten in der Tabelle ausgeführt. Nach der Bestimmung bei 50° wurde beabsichtigt, die Bestimmungen bei fallender Temperatur zu wiederholen, doch ging nach der Abkühlung auf 45° im Eisencylinder eine Explosion vor sich, bei der der Druck auf ca. 5000 kg stieg, die Verschlussschraube aufgedreht wurde, und der Blausäuredampf stürmisch durch das Wasserbad entwich. Zum Glück brannte dicht über dem Bade eine zur Beleuchtung des Thermometers dienende Gasflamme, an der sich das Blausäuregas entzündete und mit mannshoher Flamme verbrannte. Die spätere Untersuchung des Cylindersinhaltes ergab, dass ein grosser Theil der Blausäure in den bekannten kohlenartigen Stoff (Azulmsäure) übergegangen war, und dass Stücke des Glasgefässes an der entstandenen Oeffnung 1—3 mm tief ins Eisen des Cylinders gepresst waren.

1) A. Gautier, Ann. chim. et phys. (4) 17. p. 115. 1869.

Chlorcalciumhydrat mit 6 H₂O.

Da sich die Krystalle des Chlorcalciumhydrats bei 0° gebildet hatten und denselben noch etwas Mutterlauge anhaftete, so entspricht dem Schmelzpunkt 29,7° nach B. Roozeboom¹⁾ die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + 6,35 \text{H}_2\text{O}$. Durch diesen Umstand kommt ein neuer, nicht erheblicher Fehler zu den gewöhnlichen hinzu. Der Schmelzpunkt wird etwas von dem Mengenverhältniss der Krystalle und der Flüssigkeit beeinflusst. Es wurde so manipulirt, dass dieses Verhältniss annähernd constant blieb. Die Krümmung der Schmelzcurve ist sehr gering, wie man auf Taf. IV, Fig. 1 ersieht. $t_{\text{ber.}}$ ergibt sich aus der Formel $t = 29,7 + 0,01163 p - 0,0000006 p^2$. Der maximale Schmelzpunkt würde bei ca. $p = 10000 \text{ kg}$ und $t = 86^\circ$ liegen.

Nullpunkt des Manometers 190.

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg
35,21	8	240	640
35,22	16	840	742
35,22	12	660	713
35,22	12	740	824
			718 (11)
40,10	12	1420	1220
40,11	12	1038	1168
40,11	14	1222	1188
40,12	11	1160	1186
			1194 (52)
45,11	11	1480	1640
45,12	16	1810	1690
45,12	10	1647	1674
45,12	10	1695	1678
			1665 (50)
			1676 (4)

Nullpunkt des Manometers 190.

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg
50,11	13	2000	2160
50,11	11	2298	2207
50,12	9	2158	2182
50,12	9	2210	2189
			2183 (47)
55,21	9	2980	2760
55,21	13	2637	2708
55,22	9	2770	2718
55,20	9	2700	2718
			2186 (7)
60,20	13	3405	3280
60,21	17	3130	3262
60,22	12	3300	3268
60,22	9	3260	3264
			2713 (0)
			3271 (18)
			3266 (4)

Interpolirt wurden:

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	p	t	Δ	$t_{\text{ber.}}$
29,70	1	1	29,70		
35,27	543	500	35,76	5,07	
40,17	1003	1000	40,08	5,82	40,7
45,16	1466	1500	45,40	5,32	
50,15	1953	2000	50,56	5,16	50,56
55,21	2478	2500	55,41	4,85	
60,22	3030	3000	59,96	4,55	59,2

1) B. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 42. 1889.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 68.

Methylsenföl.

Das Methylsenföl krystallisirt als eine eisähnliche Masse, die von etwas gezackten Sprüngen durchsetzt ist. Bei Zimmertemperatur wirkt es merklich erst im Laufe eines Monats auf Quecksilber. Das Methylsenföl wurde im gewöhnlichen Gefäss unter Quecksilberabschluss untersucht. Da nach Ausführung der Schmelzdruckbestimmungen die Wiederholung der Bestimmung bei 50° einen niedrigeren Schmelzdruck als anfangs ergab, der Schmelzpunkt war um 0,8° gesunken, so wurde der Versuchscylinder geöffnet. Es hatte sich eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelquecksilber gebildet. Circa 1 ccm blieb auch bei 10° flüssig. (Lösung von Methylsenföl in Methylnitril.) Wegen der Einwirkung von Methylsenföl auf Quecksilber wurde die Untersuchung abgebrochen.

Die folgenden Coordinaten der Schmelzcurve des Methylsenföls sind mit ungewöhnlich grossen Fehlern behaftet.

Nullpunkt des Manometers 200.					Nullpunkt des Manometers 200.				
$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$P_{\text{uncor.}}$		kg	$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$P_{\text{uncor.}}$		kg
40,10	15	600	460	429 (62)	70,09	11	1800	1605	1576 (57)
40,12	14	320	398		70,08	11	1430	1548	
40,13	12	457	420	417 (6)	70,08	10	1600	1570	1569 (2)
40,12	13	395	414		70,08	10	1550	1568	
50,21	10	1160	900	846 (108)	80,01	10	2167	2000	1990 (20)
50,22	9	740	792		80,01	11	1850	1980	
50,21	9	860	822	817 (11)	80,01	9	2010	1988	1986 (3)
50,21	14	780	811		80,01	14	1970	1985	
60,18	13	1380	1223	1188 (30)	50,05	15	630	750	774 (48)
60,18	14	1080	1153		50,06	10	860	798	
60,17	11	1210	1178	1174 (8)	50,06	10	750	774	778 (9)
60,18	12	1155	1170		50,06	12	805	783	
$t_{\text{cor.}}$		$P_{\text{cor.}}$			$t_{\text{cor.}}$		$P_{\text{cor.}}$		
35,66		1			70,06		1355		
40,18		221			79,97		1749		
50,21		631			50,06		593		
60,18		985							

Xylol (para).

Das flüssige Xylol wurde in Eis und Wasser abgekühlt, hierbei krystallisirte es zu einer bei 12,58 schmelzenden Modification, die bisher nicht bekannt war. Die bekannten Krystalle schmelzen bei 15,0°. Zu Anfang der Versuche befanden sich im gewöhnlichen Gefäss unter Quecksilberabschluss die bei 12,6° schmelzenden Krystalle. Man bemerkt Taf. IV, Fig. 1, dass etwas über 30° die spontane Bildung der Modification vom Schmelzpunkt 15° bei $p = 1$ beginnt. Darauf wurde die Schmelzcurve a dieser Modification bis 95° verfolgt, diese Curve krümmt sich deutlich zur Druckaxe hin. Bei Fortsetzung der Bestimmungen unterhalb 55° hätte man aller Wahrscheinlichkeit den unteren Theil der Curve a bis zum Schmelzpunkt 15° realisiren können.

Nullpunkt des Manometers 160.

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg		
15,20	21	560	410		
15,20	18	200	252		
15,20	12	293	276		
15,20	16	250	268	272	(8)
25,20	14	900	820		
25,20	12	600	644	732	(176)
25,20	15	740	710		
25,20	17	670	698	704	(12)
33,22	20	1310	1210		
35,20	18	1070	1100	1155	(110)
35,21	16	1145	1120		
35,20	12	1100	1115	1117	(5)
45,22	14	1790	1667		
45,20	15	1460	1492	1579	(175)
45,21	12	1550	1536		
45,20	14	1500	1523	1580	(13)
55,04	19	1440	1560		
55,04	15	1690	1500	1530	(60)
55,04	11	1407	1465		
55,04	14	1505	1476	1470	(11)

Nullpunkt des Manometers 160.

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg		
65,14	12	2030	1868		
65,14	15	1790	1828	1848	(40)
65,14	14	1870	1840		
65,14	12	1810	1828	1834	(12)
75,10	14	2370	2220		
75,12	14	2110	2175	2197	(45)
75,12	14	2225	2200		
75,12	12	2167	2190	2195	(10)
85,53	13	2720	2630		
85,53	14	2525	2578	2604	(52)
85,54	11	6222	2600		
85,53	12	2570	2590	2595	(10)
95,05	15	3220	3090		
95,05	21	2900	2931	2960	(159)
95,05	17	3082	2975		
95,05	14	2930	2953	2964	(22)
85,42	15	2650	2613		
85,42	14	2540	2570	2592	(43)
85,43	13	2620	2594		
85,43	13	2560	2535	2590	(9)
75,11	13	2100	2182		
75,11	18	2246	2208	2192	(21)

a		b	
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
12,58	1	55,14	1299
15,18	115	75,10	1641
25,18	559	85,52	2391
35,20	968	95,04	2758
45,21	1356	85,40	2385
		75,10	1989 ¹⁾

Diäthylamin.

Es wurden zwei verschiedene Präparate, ein unreineres vom Schmelzpunkte -47° und ein reineres aus Nitrosodiaethylin vom Schmelzpunkte -44° untersucht. In der Flüssigkeit des ersten Präparates begann bei $-20,0^{\circ}$ und 3000 kg spontane Krystallisation. Diese Krystalle sind wahrscheinlich mit dem bekannten, bei -45° schmelzenden Diäthylamin identisch. Ihr Volumen ist bei -18° und 2000 kg von dem der Flüssigkeit ungewöhnlich wenig verschieden, da die gesammte Druckänderung beim Schmelzen von 50 ccm nur 250 kg betrug. Diese Krystalle werden mit I bezeichnet. In der Flüssigkeit des reineren Präparates begann die spontane Krystallisation bei $-18,2^{\circ}$ erst bei 4600 kg. Diese Modification II unterscheidet sich von I durch ein kleineres Volumen. Da ferner die Geschwindigkeit, mit der sich der Schmelzdruck von II einstellte, bedeutend grösser war als die bei I, so ist wahrscheinlich die Schmelzwärme von II bedeutend kleiner als die von I.

Modification I.

$t_{\text{cor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$ kg	$p_{\text{cor.}}$
- 18,20	9	3000 3212	3291 (156) 3000
- 18,00	12	3415 3370	
- 17,80	12	3230 3300	3307 (15) 3017
- 17,70	13	3390 3315	

1) Die Untersuchung wurde abgebrochen, weil die Spindel des Hahnes, der den Versuchscylinder und das Manometer von der Pumpe abzuschliessen gestattet, brach.

Modification II.

$t_{\text{cor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$		$t_{\text{cor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg
-18,0	4	4500	4030	3955 (150)	-12,7	3	4350 4130
-17,6	3	3500	3880		-12,5	2	3960 4030
-17,5	2,5	4300	4020	3997 (45)	-12,6	2	4800 4120
-17,5	2,5	3890	3975		-12,4	2	3980 4050
-17,5	2,5	4080	4000		-8,1	3	4550 4390
-17,5	2	3600	3890	3950 (110)	-8,1	3	4210 4300
-17,5	1,5	4300	4010		+2,9	3	4950 4840
					+2,9	2	4720 4775

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	$\frac{dT}{dp}$
-17,5	3687	
-12,5	3796	0,046
-8,1	4059	0,015
+2,9	4521	0,011

dT/dp ändert sich auf der Schmelzcurve von II ungewöhnlich schnell. Bei ca. -20° könnte die Schmelzwärme

von II Null werden, von hier an müsste die Schmelzcurve von II rückläufig werden. Das Diagramm (Fig. 5) giebt einen Ueberblick über die hier vorliegenden eigenthümlichen Beziehungen. a ist die Schmelzcurve von I, b die von II und c würde die Umwandlungcurve von I in II darstellen, nach der nicht gesucht wurde. Diese drei Curven schneiden sich in einem Tripelpunkte,

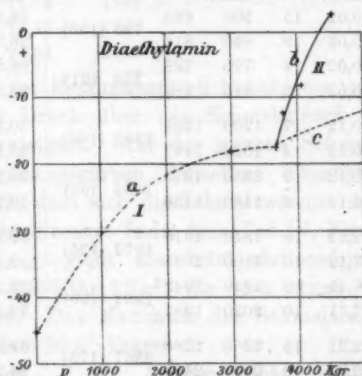


Fig. 5.

dessen Lage leider die weitere Verfolgung der interessantesten Theile der Curven a und b , auf denen das eine Mal Δv , das andere Mal r Null wird, nicht viel versprechend erscheinen lässt.

Dimethyläthylcarbinol.

Der Dimethyläthylcarbinol war von den früher untersuchten Stoffen derjenige, dessen maximaler Schmelzpunkt bei den niedrigsten Drucken liegt. Die Schmelzcurve war früher bis 2600 kg verfolgt worden. Hier findet man Daten, die sich bis 4400 kg, bis ganz in die Nähe des maximalen Schmelzpunktes erstrecken. Es sind zwei Präparate verschiedener Reinheit, das reinere vom Schmelzpunkt $-9,1$ und das weniger reine vom Schmelzpunkt $-10,0$, untersucht worden. Bisher war der Schmelzpunkt -13° angegeben. Der Stoff befand sich im gewöhnlichen Glasgefäß unter Quecksilberabschluss, bei der ersten Versuchsreihe umgeben von Quecksilber, bei der zweiten von Maschinenöl. Da bei den höheren Drucken die maximalen Druckänderungen, bedingt durch Zustandsänderungen, gering werden, bei 4000 kg und 50 ccm Stoff nur ca. 60 kg, so wurde, um sicher genügende Mengen von

Schmelzpunkt $p = 1 - 9,11$ cor.
Nullpunkt des Manometers 230.

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	
0,02	15	500	660	735 (150)
0,02	19	890	810	
0,02	14	720	768	778 (21)
0,02	13	815	789	
10,12	17	1200	1298	1382 (169)
10,12	14	1524	1467	
10,12	9	1850	1875	1402 (55)
10,12	9	1460	1480	
17,12	18	1840	1910	1972 (125)
17,12	16	2100	2035	
17,11	10	1910	1942	1962 (39)
17,11	10	2020	1981	
22,21	15	2200	2280	2367 (175)
22,21	10	2520	2455	
22,21	13	2340	2390	2413 (46)
22,21	15	2460	2436	
28,01	12	3100	3172	3227 (111)
28,01	14	3340	3288	
28,01	12	3180	3208	3225 (34)
28,01	13	3260	3242	

Schmelzpunkt $p = 1 - 10,0$ cor.
Nullpunkt des Manometers 240.

$t_{\text{uncor.}}$	Min.	$p_{\text{uncor.}}$	kg	
28,31	17	3210	3257	3305 (105)
28,31	13	3400	3352	
28,30	13	3270	3295	3317 (45)
28,31	17	3360	3340	
30,20	18	3540	3599	3628 (59)
30,21	16	3720	3658	
30,20	12	3600	3620	3634 (28)
30,21	13	3660	3648	
32,21	13	3950	3998	4028 (60)
32,21	11	4120	4058	
32,21	9	4000	4023	4038 (81)
32,21	10	4070	4054	
34,21	11	4580	4653	4705 (104)
34,21	11	4820	4757	
34,21	9	4660	4677	4698 (43)
34,21	15	4740	4720	

Graphisch interpolirt.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	p	t	Δ	$t_{\text{ber.}}$
- 9,11	1	1	- 9,0	8,1	
+ 0,12	561	500	- 0,9	8,3	- 0,3
10,24	1155	1000	+ 7,4	7,4	+ 7,4
17,24	1700	1500	14,8	6,1	14,2
22,34	2140	2000	20,9	4,4	20,9
28,10	2949	2500	25,3	3,1	24,6
		3000	28,4	3,5	28,4
		3500	31,9	1,6	32,6
		4000	33,5	1,0	33,5
		4500	34,5		34,4

Früher mitgetheilte Daten corrigirt.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$
- 10,30	1	- 10,30	1	20,08	2004
28,36	3031	- 6,10	270	14,98	1531
30,25	3348	- 0,20	546	9,86	1154
32,26	3752	9,86	1098	4,64	895
34,26	4412	9,76	1138	- 0,20	601
		14,88	1520		
		19,94	1988		
		24,88	2546		

Krystallisirtem zu Beginn der Bestimmung zu haben, vor jeder Temperatursteigerung der Druck über den Schmelzdruck der folgenden Bestimmung gesteigert. Auf der ganzen Schmelzcurve bewahren die Druckzeitcurven denselben Charakter. Daraus wäre zu schliessen, dass sich die Schmelzwärme nicht wesentlich ändert. Die Schmelzcurve findet man Taf. IV, Fig. 1.

Die Schmelzpunkte $t_{\text{ber.}}$ giebt die Interpolationsformel $t = - 9,0 + 0,01833 p - 0,000 00193 p^2$, die sich etwas von der früheren unterscheidet. Das Maximum der Schmelzcurve würde bei 4750 kg und bei $36,5^\circ$ liegen.

Dorpat, im Mai 1899.

(Schluss im nächsten Heft.)

(Eingegangen 26. Mai 1899.)

9. Ueber Kathodenstrahlen; von A. Wehnelt.

Ueber die Frage, ob und wie nebeneinander verlaufende, bez. sich kreuzende Kathodenstrahlen sich gegenseitig beeinflussen, gehen die Ansichten noch weit auseinander. Während von den einen behauptet wird, dass Kathodenstrahlen, die sich in einer gegeneinander geneigten Richtung bewegen, sich gegenseitig abstossen, wird von anderer Seite behauptet, dass dieselben sich ungestört einander durchschneiden. Die letztere Ansicht ist besonders von den Herren E. Wiedemann und H. Ebert¹⁾, sowie von Hrn. E. Goldstein²⁾ ausgesprochen worden. Sie zeigten vor allem, dass die von Hrn. W. Crookes



Fig. 1.



Fig. 2.

beobachtete Abstoßung von Kathodenstrahlen keine primäre, sondern eine sekundäre Erscheinung ist, die von Deflexionserscheinungen herrührt. Die erstere Ansicht ist in neuerer Zeit vertreten worden von Hrn. O. Lehmann.³⁾ Er stützt sich dabei auf die Beobachtungen von Hrn. Leonhard Weber und von Hrn. Matthiessen. Diese Herren haben gefunden, dass man bei Hohlspiegelelektroden *K* unter gewissen Versuchsbedingungen jenseits des Convergenzpunktes *P* der Kathodenstrahlen nicht, wie man erwarten sollte, umgekehrte, sondern aufrechte Bilder von Gegenständen erhält, die sich zwischen Kathode und Convergenzpunkt befinden. Sie folgern aus diesen Versuchen, dass die Bahn der Kathodenstrahlen nicht, wie man erwarten sollte, der Fig. 1, sondern der Fig. 2 entsprechen.

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **46**. p. 159. 1892; **48**. p. 549. 1893.

2) E. Goldstein, Verhandl. d. phys. Gesellsch. z. Berlin. **11**. p. 787. 1892.

3) O. Lehmann, „Die elektrischen Lichterscheinungen und Entladungen. p. 342. 1898.

Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, aus welchen sich die abweichenden Beobachtungen ohne weiteres erklären lassen.

I. Erscheinungen in Entladungsröhren mit äusseren Belegungen.¹⁾

I. Benutzt wurden bei den folgenden Versuchen drei kugelförmige Glasgefässe mit den Durchmessern von 6, 5, 4 cm. Dieselben waren an dasselbe mit der Quecksilberpumpe verbundene Rohr angeblasen. Als Elektroden dienten einerseits die in Fig. 3 dargestellten, auch von Hrn. L. Weber benutzten dreieckigen Sterne (*a*, *b*, *c* Fig. 3), andererseits Stanniolringe an den Zuführungsröhren. Ausserdem war in das gemeinsame

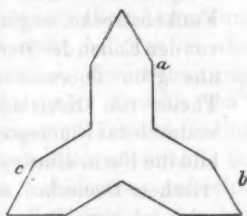


Fig. 3.

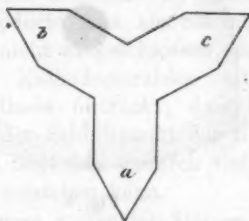


Fig. 4.

Zuführungsrohr ein Aluminiumdraht eingekittet, der als Anode benutzt, reinere Erscheinungen ergab, als wenn beide Elektroden sich an der Aussenwand der Röhre befanden.

Als Stromquelle diente theils ein kleines Inductorium, theils eine 20 plattige Influenzmaschine. Letztere wurde bevorzugt, da sie bei Parallelschaltung einer Funkenstrecke weit deutlichere und schönere Fluoreszenzbilder als das Inductorium lieferte.

1. Bei einem Drucke von 2 mm erschien auf der dem Stern gegenüberliegenden Glaswand eine genaue Abbildung der sternförmigen Elektrode, jedoch *nicht in aufrechter, sondern in umgekehrter Lage*, also nicht wie Fig. 3, sondern wie Fig. 4 zeigt, wobei deutlich der Schnittpunkt der Kathodenstrahlen

1) Die unter I. beschriebenen Erscheinungen sind bereits von Hrn. E. Wiedemann und mir in den Sitzungsberichten der Phys. med. Soc. zu Erlangen veröffentlicht worden.

in der Mitte der Kugeln zu erkennen war. Entfernte man einen Strahl des Sternes, z. B. den rechts unten (δ , Fig. 3), so fehlte in dem Fluoreszenzbild der Strahl links oben (δ Fig. 4).

2. Bei einem Drucke von 0,4 mm war bei kleiner paralleler Funkenstrecke das Fluoreszenzbild im wesentlichen noch das

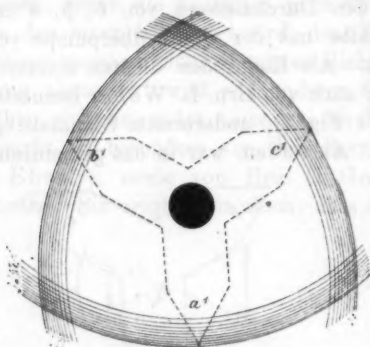


Fig. 5.

gleiche wie unter 1., nur waren die Enden des Sternes a^1 , b^1 , c^1 , sowie die Mitte des Sternes heller und etwas breiter als die übrigen Theile. Vergrößerte man die Funkenstrecke, so gingen von den Enden des Sternes aus grün fluorescirende Theile von Kreisbogen, wodurch das Fluoreszenzbild die Form eines sphärischen Dreieckes annahm, dessen Seiten in

der Mitte bei a^1 , b^1 , c^1 heller und breiter erschienen (Fig. 5).

In der Mitte des Dreieckes blieb ein hell leuchtender Fleck. Die Kreisbogen entsprachen den von den Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt¹⁾ beobachteten, nach den Seiten divergirenden Kathodenstrahlenbündeln.

3. Bei abnehmendem Drucke bildet sich das Dreieck immer deutlicher aus, bis bei einem Drucke von 0,1 mm Hg die Begrenzungen des sphärischen Dreieckes fast völlig gleichmässig erscheinen; dadurch, dass an den Ecken zwei Kreise sich schneiden, erscheinen diese Schnittstellen besonders hell.

II. Eine weitere einwandsfreie Bestätigung, dass die Kathodenstrahlen sich schneiden, lieferte ein kugelförmiges Glasgefäß, bei welchem ein kleiner, in einem Ansatzrohr liegender gerader Eisendraht durch einen Magnet beliebig weit in den Gang der

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 62. p. 603. 1897; vgl. auch E. Goldstein, Wied. Ann. 15. p. 254. 1882; W. Spottiswoode u. J. F. Moulton, Beibl. 8. p. 73. 1884.

Strahlen geschoben werden konnte. Visirte man vom Ende des Schattens des Eisenstabes, der sich auf der Glaswand abbildete, über das Ende des Stabes nach der Elektrode, so sah man deutlich, dass die von den verschiedenen Stellen ausgehenden Kathodenstrahlen sich kreuzen.

III. Aus obigen Versuchen, sowie aus vielen anderen früheren geht unzweifelhaft hervor, dass die Kathodenstrahlen einer Hohlkathode sich schneiden. Die Beobachtungen des Hrn. L. Weber lassen sich in zweierlei Art erklären. Entweder hat er sich durch die Lage des bei starker Verdünnung entstehenden sphärischen grünen Dreieckes täuschen lassen; die Ecken desselben liegen allerdings mit den Ecken des von ihm beobachteten dreieckigen Sternes identisch und erscheinen besonders bei Anwendung des Inductoriums als Stromquelle oft recht hell; es ist aber auch nicht ausgeschlossen, da bekanntlich der Schnittpunkt der Kathodenstrahlen mit abnehmendem Drucke von der Kathode fortrückt, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen der Schnittpunkt der Kathodenstrahlen ausserhalb der Kugel liegt und dadurch vielleicht ein verkleinertes aufrechtes Bild entstehen kann.

Vielleicht ist das Auftreten eines aufrechten Sternes auch durch die im folgenden, bei Innenelektroden beobachteten, beschriebenen Erscheinungen möglich, jedoch ist es mir niemals gelungen, ein klares aufrechtes Bild zu erhalten.

Aus den mitgetheilten Versuchen folgt also, dass auch die von Hrn. L. Weber beschriebenen Versuche nicht als Stütze dafür dienen können, dass sich kreuzende Kathodenstrahlen sich gegenseitig abstossen können.

II. Erscheinungen in Entladungsröhren mit Innenelektroden.

Eingehende Versuche über Kathodenstrahlen bei Hohlspiegelkathoden ergaben, dass ausser nach allen Richtungen diffus austretenden Kathodenstrahlen zwei besonders deutlich wahrnehmbare, vollständig voneinander verschiedene Kathodenstrahlenbündel auftreten. Die eine Art Kathodenstrahlen, K_1 , ist die bekannte, nahezu senkrecht austretende und daher mehr oder weniger nach einem Punkte convergirende, die andere *neue Art*, K_2 , verläuft, unabhängig von Krümmung und Neigung der Elektrode, nahezu parallel der

Rohraxe. Sie tritt als Volleycylinder aus der ganzen Fläche der Elektrode aus und besitzt geringere luminescenzerregende Kraft, als die gewöhnlichen Strahlen K_1 , wodurch die Beobachtung nur unter passend gewählten Versuchsbedingungen möglich ist.

Die magnetische Ablenkung der Strahlen K_2 ist geringer als diejenige der Strahlen K_1 .

Benutzt wurde zu den folgenden Versuchen ein cylindrisches Rohr R (Fig. 6) von 4 cm Durchmesser. Als Kathoden dienten genau gedrehte und geschliffene Hohlspiegel S aus Aluminium oder Zink von 2 bis 4 cm Oeffnung und Kugelradien r von 3 bis 12 cm. Auf einem der Rohrkrümmung angepassten Stückchen Eisenblech E_1 konnten verschieden ge-

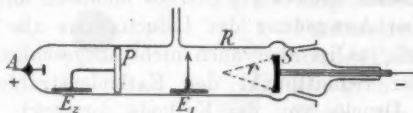


Fig. 6.

formte, schattengebende Körper aus Glimmer, z. B. Pfeile oder dreistrahligte Sterne, angebracht werden.

Als Lumineszenzschirm diente eine aus einem Kreideblocke geschnittene und gut eben geschliffene Kreideplatte ¹⁾ P . Dieselbe war an einen Draht gekittet, der erst in einiger Entfernung an eine Eisenplatte E_2 gelöthet war.

Diese Einrichtung gestattete, den schattengebenden Körper und den Kreideschirm mit einem Elektromagnet unabhängig voneinander im Rohre zu verschieben.

Die Versuche wurden stets mit der Influenzmaschine und mit dem Inductorium angestellt. Die Erscheinungen waren in beiden Fällen die gleichen. Ebenso war es für die Gestalt und Grösse der Schatten gleichgültig, ob der schattengebende Körper aus einem Leiter oder einem Dielektricum bestand.

Strahlengang der alten Kathodenstrahlen K_1 .

Das Rohr wurde soweit evacuirt, dass noch keine Fluoreszenz der Glaswände auftrat, dass die Kathodenstrahlen K_1 in

1) Eine solche Kreideplatte giebt völlig reine und gleichmässige Bilder, was bei mit Kreide bestrichenen Pappschirmen nie der Fall ist.

ihrem ganzen Verlaufe jedoch schon deutlich sichtbar waren und der Kreideschirm kräftig leuchtete.¹⁾

Der Abstand zwischen Kreideschirm und Kathode war gleich dem Kugeldurchmesser der letzteren. Der Convergenzpunkt der Kathodenstrahlen K_1 liegt daher fast in der Mitte zwischen Schirm und Kathode. Auf dem Schirme erscheint ein kreisrunder Fluoreszenzfleck, dessen Durchmesser fast gleich der Spiegelöffnung ist.

Schattengebende Körper, wie Pfeile etc., zwischen Kathode und Convergenzpunkt gebracht, geben stets auf dem Schirme ein umgekehrtes Schattenbild.

Besonders charakteristisch waren die Versuche mit folgender Anordnung.

An einen, dem Querschnitte des Rohres entsprechenden Pappiring R (Fig. 7) war ein von der Peripherie bis zur Rohraxe reichender Glasstab G

angebracht. Durch ein am Pappiringe befestigtes Stückchen Eisenblech E konnte man mit einem Magnet die ganze Vorrichtung beliebig verschieben und um die Rohr-



Fig. 7.

axe als Axe drehen. Bringt man diesen Ring zwischen Kathode und Convergenzpunkt und dreht ihn, so wandert der Schatten des Glasstabes auf dem Kreideschirme stets auf der entgegengesetzten Seite im selben Sinne mit herum.

Die deutlich umgekehrten Schattenbilder beweisen, dass bei höheren Drucken, vorausgesetzt, dass die Stellung des schattengebenden Körpers und des Kreideschirmes richtig gewählt sind, die Kathodenstrahlen K_1 sich schneiden und nicht nur bis zur Mitte convergiren und dann divergiren, d. h. also der Fig. 1 und nicht der Fig. 2 (p. 584) entsprechen.

1) Den Gasdruck gebe ich nicht an, da die ganzen Entladungserscheinungen ja nicht nur vom Drucke, sondern auch von der Stellung der Elektroden zu einander, von der Weite des Rohres etc. abhängen.

Strahlengang anderweitiger Kathodenstrahlen (K_2).

a) Schiebt man den schattengebenden Körper A (Fig. 8) in den (Convergenzpunkt) Schnittpunkt P der Kathodenstrahlen K_1 , so sollte jetzt kein Schattenbild auf dem Kreideschirm S entstehen. Der Versuch hingegen lehrt, dass trotzdem auf schwach leuchtendem Grunde ein aufrechtes, etwas verkleinertes Schattenbild entsteht. Es folgt hieraus, dass ausser den bekannten, nahezu senkrecht austretenden Kathodenstrahlen K_1 noch sehr schwach convergirende Strahlen K_2 austreten (letztere sind in der Fig. 8 punctirt gezeichnet).

Dass nicht schon bei den vorhergehenden Versuchen ein aufrechter Schatten zu erkennen ist, liegt an der ungleich stärkeren Fluorescenzexcitation der Kathodenstrahlen K_1 im Vergleich zu den Strahlen K_2 . Beim letzten Versuche hingegen blendet der im Schnittpunkte P stehende Körper A die Strahlen K_1 völlig ab, sodass nun der aufrechte Schatten deutlich zu sehen ist.

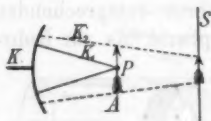


Fig. 8.

b) Erniedrigt man den Druck bis zur starken Fluorescenz der Rohrwände, so schiebt sich, wie bekannt, der Schnittpunkt der Kathodenstrahlen K_1 immer weiter vor. Die Schattenbilder werden stets verwuschener, da man, um ein umgekehrtes Bild zu erhalten, den Kreideschirm sehr weit entfernen muss, indess ist noch stets, wenngleich undeutlich, eine Umkehrung des Bildes zu erkennen. Wesentlich deutlicher tritt hingegen jetzt der aufrechte Schatten auf. Derselbe ist bei dem tiefen Drucke jedoch nicht mehr verkleinert, sondern dem Körper gleich gross. Die vorher, bei höherem Drucke noch schwach convergirenden Strahlen K_2 scheinen jetzt völlig parallel der Rohraxe zu verlaufen.

c) Das Vorhandensein dieser parallel zur Rohraxe von der Form der Kathode unabhängigen Strahlen wird noch deutlicher durch folgende Versuche erwiesen.

Stellt man den schattengebenden Körper A dicht vor den Kreideschirm S und nähert beide unter Beibehaltung ihres gegenseitigen Abstandes gemeinsam aus grosser Entfernung der Kathode K , so beobachtet man folgende Erscheinungen:

1. Bei sehr grossem Abstände von der Kathode bemerkt man nur einen Schatten mit etwas unscharfem Rande, da die Bilder beider Strahlenarten (K_1 und K_2)¹⁾ sich fast völlig decken (Fig. 9).

2. Nähert man Schirm und Körper dem Schnittpunkt, so wächst das Schattenbild der Strahlen K_1 sehr schnell, während

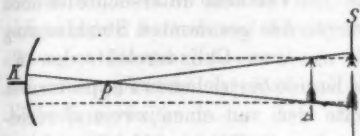


Fig. 9.

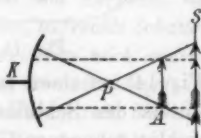


Fig. 10.

dasjenige der neuen Strahlen K_2 stets dieselbe Grösse, wie der Körper A hat. Der grössere Schatten wird schwach aufgehellte durch die Strahlen K_2 , während der Schatten der neuen Strahlen selbst völlig dunkel ist, da er ja einem Kernschatten entspricht (Fig. 10).

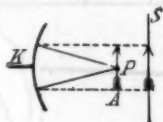


Fig. 11.



Fig. 12.

3. Ist der Körper A grade im Schnittpunkt P der K_1 -Strahlen angelangt, so ist nur das Bild der K_2 -Strahlen vorhanden, ebenso, wenn der Schirm S im Schnittpunkt P angelangt ist (Fig. 11).

4. Befinden sich Schirm S und Körper A zwischen Kathode K und Schnittpunkt P , so sind wiederum zwei Bilder vorhanden, von denen natürlich jetzt dasjenige der K_1 -Strahlen das kleinere ist (Fig. 12).

d) Ein weiterer Beweis, dass die K_2 -Strahlen von der Kathode unabhängig sich nur in Richtung der Rohraxe fortbewegen, bildete ein Versuch mit einer drehbaren Hohlspiegel-

1) In den folgenden Figuren sind die alten Strahlen K_1 stets ausgezogen, die neuen Strahlen K_2 punktiert gezeichnet.

kathode K (Fig. 13). Wurde dieselbe so geneigt, dass die alten K_1 -Strahlen den Schirm S nicht mehr treffen konnten, so erschien trotzdem auf dem Kreideschirm S ein Schatten des Körpers A .

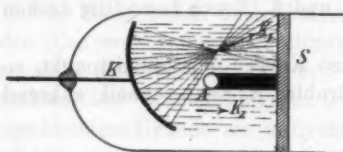


Fig. 13.

e) Zur Controlle dieser Versuche untersuchte ich noch den gesamten Strahlengang von Cylinderelektroden K

(Fig. 14) auf einem langen mit Kreide bestrichenen Pappschirm S . Mittels des Schliffes A konnte der von einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr nach unten bis zum Kreideschirm S reichende Arm B als schattenwerfender Körper vor der Kathode K

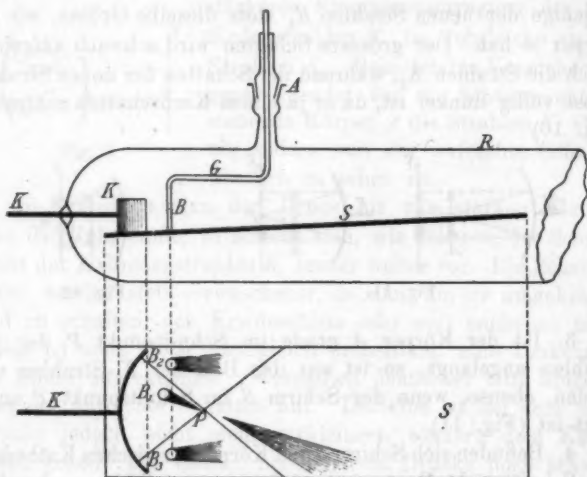


Fig. 14.

hin und her bewegt werden. Bewegt man den Glasarm B innerhalb des hellen Fluorescenz erregenden Kathodenstrahlenbündels K_1 , so sieht man aus dem Schattenbild vor und hinter dem Convergencepunkt P deutlich, dass dieser Punkt ein Schnittpunkt der K_1 -Strahlen ist (Stellung B_1 Fig. 14). Befindet sich der Körper B jedoch ausserhalb der K_1 -Strahlen, z. B. in Stellung B_2 oder B_3 , so wirft er auch einen Schatten. Diese

Schatten convergiren noch schwach bei hohen Drucken, bei niederen Drucken sind sie annähernd parallel der Rohraze. Diese Schatten haben sehr unscharfe Ränder, da sie ja von allen möglichen anderen diffusen Kathodenstrahlen aufgehell't werden.

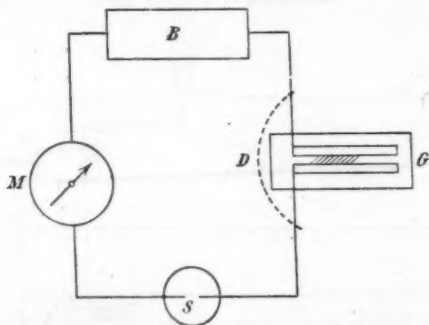
Aus diesen Versuchen folgt, dass die bisher bekannten normal oder fast normal zur Oberfläche der Kathode austretenden Kathodenstrahlen sich kreuzen und daher nicht von Körpern, die sich zwischen Kathode und Schnittpunkt befinden, aufrechte Schatten entwerfen können. Ausser diesen Strahlen existiren noch andere, die nahezu parallel der Rohraze unabhängig von der Lage der Kathode verlaufen. Aus ihrer Existenz erklären sich die aufrechten Bilder in den Fällen, wo solche sicher beobachtet worden sind.

Charlottenburg, im Mai 1899.

(Eingegangen 14. Mai 1899.)

10. *Ueber die Ursache zu den Veränderungen
der Leitungsfähigkeit eines Metallpulvers;
von Th. Sundorph.*

Befestigt man an einer wagerechten Glasplatte zwei parallele Metallstäbe in einer Entfernung von mehreren Millimetern von einander und füllt den Zwischenraum mit ziemlich feinem pulverisirtem Nickel oder Eisen, so kann man das Pulver auf verschiedene Weisen gut leitend machen. In dem Stromkreise von ein Paar Elementen ist das Pulver und ein Galvanometer eingeschaltet, wie es die Figur zeigt. Wenn das



B = Batterie, M = Milliampèremeter, S = Schale mit Quecksilber,
 G = Glasplatte mit Pulver, D = Draht zum Kurzschluss.

Pulver mittels elektrischen Wellen von einem Funkeninductor oder auch dadurch, dass man mittels eines Metalldrahtes den Strom ein- oder mehrmals um das Pulver herum kurzschliesst, leitend gemacht ist, so kann man mittels eines schwachen Magneten den grössten Theil des Metallpulvers entfernen; übrig bleibt eine dünne Brücke von Metallpulver, die von dem einen Metallstabe zu dem anderen geht und eine mehr oder weniger feste Consistenz hat. In dieser Brücke haften also die einzelnen Theile des Metallpulvers ziemlich stark zusammen. Oft misslingt der Versuch, da der Magnet natürlich die Brücke

leicht zerreist. Dass aber die Brücke doch vorhanden ist, wird dadurch offenbar, dass man grosse Mengen des Pulvers ohne Aenderung der Stromstärke wegnehmen kann, während die Wegnahme nur einer kleinen Menge des Pulvers das Galvanometer oft zu Null zurückbringt.

Ist die grosse Leitungsfähigkeit z. B. durch Kurzschluss um das Pulver herum erzeugt, so kann man kaum eine andere Ursache dafür annehmen, als dass die bei der Unterbrechung des Kurzschlusses entstehende elektromotorische Kraft zwischen den Pulverpartikeln Funken erzeugt, wodurch diese zusammengeschmolzen werden.

Verschiedene Versuche werden durch diese Brückenbildung erklärt, die, wie mir scheint, auf andere Weise nicht erklärt werden können. Ich werde nur ein Paar Beispiele anführen.

Der Apparat wird wie eben angeführt zusammengestellt, wie es die Figur zeigt, und das Pulver wird durch wiederholten Kurzschluss gut leitend gemacht; es ist jetzt also eine Brücke gebildet. Durch schwaches Klopfen an die Glasplatte wird die grosse Leitungsfähigkeit zum Verschwinden gebracht, d. h. die Brücke ist in einem einzelnen Punkte auf eine überaus kleine Strecke zwischen den beiden Stücken derselben zerrissen. Man muss nun erwarten, dass die Brücke mit kleinen Mitteln wieder hergestellt werden kann. Zur Wiedererzeugung der grossen Leitungsfähigkeit genügte es, das Ende eines einige Centimeter langen Kupferdrahtes, der auf dem Ende einer als Griffe dienlichen Glasstange isolirt war, in das Quecksilber zu tauchen; das Galvanometer gab gleich denselben Ausschlag wie vor dem Klopfen. Bei stärkerem Klopfen gegen die Glasplatte musste der isolirte Kupferdraht länger sein, oder man konnte den Finger in das Quecksilber tauchen, um die Leitungsfähigkeit zu erneuern. Reichten diese Mittel nicht zu, so wurde die grosse Leitungsfähigkeit erzielt, wenn man einen Kupferdraht von dem Quecksilber zu einer Wasserleitung anbrachte. Diese Versuche werden selbstverständlich am leichtesten gelingen, wenn die Pole der Batterie durch zwei Punkte einer anderen Leitung ersetzt werden, deren Spannung zum Beispiel 40 und 41 Volt sind, oder wenn man eine grosse Batterie benutzt.

Bei den genannten Versuchen, bei welchen jede Funkenbildung ausserhalb des Pulvers vermieden ist, ist es wahr-

scheinlich, dass es die wegen der sehr kleinen oder grösseren Stromänderungen im Pulver verursachten Funkenbildungen sind, durch die Abbruchsstelle in der Brücke zugeschmolzen wird. Nach starkem Klopfen kann die Brücke durch die erwähnten Mittel nicht mehr geschlossen werden, und man muss dann wieder einen Kurzschluss benutzen, um die grosse Leitungsfähigkeit hervorzubringen.

Ein anderes Beispiel ist das folgende. Wenn das Pulver durch Kurzschluss gut leitend und die Brücke durch Klopfen zerrissen worden ist, kann die grosse Leitungsfähigkeit wieder hervorgebracht werden, wenn die eine der Metallstangen der Glasplatte mit einer Elektrizitätsquelle von z. B. 50 Volt in Verbindung gesetzt wird; das Pulver ist vorher von der Leitung, worin dasselbe eingeschaltet war, völlig isolirt worden. Dieses kann auch nur durch eine Funkenbildung erklärt werden, durch die die Abbruchsstelle der Brücke zugeschmolzen worden ist.

Wenn man elektrische Wellen von einem Funkeninductor ein Pulver treffen lässt, wird, wie bekannt ist, der Zeiger des Galvanometers oft einige Zeit hin- und zurückgehen und bei einer gewissen Stromstärke in Ruhe kommen oder bis Null zurückgehen. Dieses deutet auch darauf hin, dass die Brücke an einzelnen Stellen theilweise zerreist und durch den wegen der Stromschwächung hervorgebrachten Extrastrom wieder zusammengesmolzen wird. Das schliessliche Resultat ist dann, dass die Brücke entweder hält oder auch ganz zerreist. Bei der Telegraphie ohne Draht kann es bisweilen geschehen, dass der Telegraphenapparat z. B. erst $\frac{1}{2}$ Minute, nachdem der Funkeninductor ausser Thätigkeit gesetzt ist, wirkt. Die Erklärung ist dann dieselbe. Es ist eine Brücke mit einem schwachen Punkte gebildet. Wenn diese durch Funkenbildung infolge der durch das theilweise wiederholte Zerreißen der Brücke erzeugten Extrastrome hinlänglich ausgefüllt worden ist, ist der Strom stark genug, um den Telegraphenapparat functioniren zu lassen.

Hr. Aschkinass¹⁾ verlangt von einer Cohäertheorie, dass sie erklärt, dass die Erwärmung die Leitungsfähigkeit vernichtet,

1) E. Aschkinass, Wied. Ann. 66. p. 300. 1898.

während die Abkühlung es nicht thut. Zuzufolge der „Theorie der Zusammenschmelzung“ wird eine Erwärmung, weil die Partikeln mittels sehr kurzer Stäbe verbunden gedacht werden müssen, einen Druck auf die Enden der Stäbe ausüben, wodurch diese zerbrochen werden, da sie nicht gerade sind, während eine Abkühlung einen Zug an den Stäben erzeugt, welcher sie nicht zu zerreißen braucht. Ich möchte die Vorgänge mit denen, welche bei einem dünnen Stahlstabe hervortreten, vergleichen. Ein Druck an beiden Enden kann ihn zerbrechen, einen grossen Zug an beiden Enden kann er sehr gut ertragen.

Kopenhagen, Seeofficierschule, den 26. April 1899.

(Eingegangen 6. Mai 1899.)

**11. Ueber die Aenderung der Schwingungsform
des Lichtes beim Fortschreiten in
einem dispergirenden oder absorbirenden Mittel;
von W. Voigt.**

Mit einigen Zusätzen mitgetheilt aus den Nachr. d. königl. Gesellsch. d.
Wissensch. in Göttingen 1896, Heft 2.

Dass in einem Medium, in dem die Fortpflanzung ebener Wellen der Gleichung

$$(1) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

folgt, — unter a eine *Constante* verstanden — alle Schwingungen mit ungeänderter Form fortschreiten, ist bekannt; nicht beachtet aber scheint bisher zu sein, dass für die Optik eigenthümliche Erscheinungen daraus folgen, dass die obige Gleichung die *einzige* ist, die jene Eigenschaft besitzt.

In der That gilt die Gleichung (1) nur für ein von Absorption und von Dispersion freies Medium, d. h. für den leeren Raum; für alle anderen Medien gelten abweichende Formeln, die sonach im allgemeinen auch auf während des Fortschreitens veränderliche Schwingungsformen führen. Eine Ausnahme bildet die Fortpflanzung rein periodischer Schwingungen, und solche werden in der theoretischen Optik ausschliesslich betrachtet.

Indessen ist zu betonen, dass solche rein periodische Schwingungen in der Wirklichkeit nicht existiren. Die Eigenschaften des sogenannten *natürlichen* Lichtes, wie es glühende Körper direct aussenden, und ebenso die gewöhnlichen Vorstellungen über die Art seiner Entstehung führen dazu, anzunehmen, dass alles Licht, mit welchem wir operiren, nur je sehr kurze Zeiten hindurch rein periodische Schwingungen enthält und in jeder Secunde eine ungeheure Zahl — wahrscheinlich viele Millionen — von Malen den Schwingungszustand — im einfachsten Falle *sprungweise* — wechselt. Bei homogenem, oder besser bei einfarbigem Licht kann diese

Veränderung die Schwingungsform und Schwingungsphase betreffen, bei jeder Componente Phase und Amplitude, während die Periode die gleiche bleibt. In jedem Falle ist die Bewegung keine rein periodische, und sie muss sonach bei der Fortpflanzung in dispergirenden und absorbirenden Medien ihre Formen ändern.

Wie dies geschieht, ist aus den bezüglichen Differentialgleichungen zu folgern. Von ihnen bieten aber die meisten der ganz allgemeinen Behandlung grosse Schwierigkeiten. Die einfachste in Betracht kommende Formel ist diejenige, welche für die Elektrizität leitende Medien durch die elektromagnetische Lichttheorie in ihrer ältesten Gestalt geliefert wird. Sie stimmt überein mit der „Telegraphengleichung“, die neuerdings von den Herren Poincaré¹⁾ und Picard²⁾ für den Fall der Fortpflanzung eines Anfangszustandes behandelt ist. Hr. Picard macht darauf aufmerksam, dass sie sich unter den genannten Umständen am einfachsten mit Hülfe eines von Riemann³⁾ angegebenen Verfahrens integrieren lässt, und dies Verfahren ist auch in dem Falle der Fortpflanzung einer in einer Ebene andauernd erregten Schwingung brauchbar, wenn man dabei den kleinen Kunstgriff anwendet, den ich seinerzeit bei einem analogen, aber complicirteren Problem benutzt habe.⁴⁾

Ich gebe im Folgenden die Lösung der genannten Aufgabe als ein durchgeführtes einfaches Beispiel für die in der Ueberschrift genannten allgemeinen Vorgänge.

Die oben erwähnte Gleichung für die Fortpflanzung ebener Wellen in einem absorbirenden Medium lautet

$$(2) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2b \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Setzt man hierin nach Hrn. Poincaré

$$(2') \quad u = U e^{-bt},$$

so ergibt sich für U die Formel

1) H. Poincaré, Compt. rend. 117. p. 1027. 1893.

2) E. Picard, Compt. rend. 118. p. 16. 1894; Bull. de la Soc. Math. 22. p. 2. 1894.

3) B. Riemann, Ges. Werke. II. Aufl. p. 169. Leipzig 1892.

4) W. Voigt, Crelle's Journ. 89. p. 288. 1880.

Bestimmt man also φ so, dass überall auf dem Integrationsgebiet

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \eta} + \varphi = 0, \\ \text{längs } BC \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} = 0, \\ \text{längs } CD \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = 0, \\ \text{in } C \quad \varphi = 1 \end{array} \right.$$

ist, — woraus auch für B der Werth $\varphi = 1$ sich ergibt, — so erhält man

$$(10) \quad U_C = U_B - \int_A^B \left(\varphi \frac{\partial U}{\partial \eta} - U \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) \frac{d\tau}{\sqrt{2}}.$$

Hierin beziehen sich die unter dem Integral stehenden Werthe U und $\partial U / \partial \eta$ auf $\xi = 0$, d. h. auf $z = 0$; $\partial U / \partial \eta$ ist aber nicht direct vorgeschrieben und muss erst bestimmt werden.

Dazu rücken wir den Punkt C nach B und bezeichnen den dieser Lage entsprechenden allgemeinen Werth von φ mit φ_0 ; es gilt dann

$$0 = \int_A^B \left(\varphi_0 \frac{\partial U}{\partial \eta} - U \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right) \frac{d\tau}{\sqrt{2}},$$

also nach Differentiation in Bezug auf τ

$$\left(\varphi_0 \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_B = \left(U \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_B,$$

wobei für B jeder Punkt der τ -Axe gewählt werden kann. Da für die Function φ_0 der Punkt B dieselbe Rolle spielt, wie für φ der Punkt C , so gilt in B auch $\varphi_0 = 1$, $\partial \varphi_0 / \partial \xi = 0$, woraus folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_B = 0.$$

Somit reducirt sich (10) auf

$$(11) \quad U_C = U_B + \int_{-\infty}^{\tau_B} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} U_0 \frac{d\tau}{\sqrt{2}},$$

oder bei Berücksichtigung von (2') und (4') auch auf

$$(12) \quad u_C = u_B e^{-b(t_C - t_B)} + \frac{1}{2} b e^{-b t_C} \int_{-\infty}^{t_B} u_0 \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} e^{+b t} dt.$$

Hierin bezeichnet U_0 , bez. u_0 , den für die Ebene $z = 0$ für U , bez. u , vorgeschriebenen Werth; $\partial \varphi / \partial \xi$ ist für $z = 0$, aber, wie U_0 und u_0 , für beliebiges t zu nehmen. Benutzt man noch die aus (4') folgende Beziehung $t_C - t_B = z_C/a$ und führt weiterhin die auf den Punkt C bezüglichen Grössen ohne Index, wählt dagegen zur Integrationsvariablen $t - t_B = -\vartheta$ statt t , so kann man auch schreiben

$$(13) \quad u = e^{-\frac{bz}{a}} \left(u_0 + \frac{1}{2} b \int_0^{\infty} u_0 \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} e^{-b\vartheta} d\vartheta \right),$$

wobei das Argument t unter dem Integral in $\partial \varphi / \partial \xi$ und u_0 mit $t - \vartheta - z/a$, vor dem Integral in u_0 mit $t - z/a$ vertauscht zu denken ist.

Dieses Resultat lässt hervortreten, wie ausser einer mit der Geschwindigkeit a regelmässig fortgepflanzten Verrückung, die durch das erste Glied gegeben ist, sich an jedem Punkt des Mediums noch eine Nachwirkung aller vor der Zeit $t - z/a$ in der Erregungsebene stattgefundenen Bewegungen geltend macht. Zu ihrer Berechnung ist die vorherige Bestimmung der Function φ erforderlich; φ ist durch die Formeln (9) gegeben, welche mit denjenigen identisch sind, auf die Hr. Picard sein Problem zurückgeführt hat, und es genügt daher, das von ihm erhaltene Resultat anzugeben.

Hr. Picard findet in unserer Bezeichnung

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi &= 1 - \frac{(\xi - \xi_C)(\eta - \eta_C)}{1^3} + \frac{(\xi - \xi_C)^2(\eta - \eta_C)^2}{1^3 \cdot 2^3} \\ &\quad - \frac{(\xi - \xi_C)^3(\eta - \eta_C)^3}{1^3 \cdot 2^3 \cdot 3^3} \pm \dots, \end{aligned} \right.$$

hieraus folgt

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} &= -(\bar{\eta} - \eta_C) \left(1 - \frac{(\bar{\xi} - \xi_C)(\bar{\eta} - \eta_C)}{1^3 \cdot 2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\bar{\xi} - \xi_C)^2(\bar{\eta} - \eta_C)^2}{1^3 \cdot 2^3 \cdot 3} \mp \dots \right), \end{aligned} \right.$$

wobei

$$(16) \quad \bar{\xi} - \xi_0 = -\frac{b}{2} \left(t - t_0 + \frac{x_0}{a} \right), \quad \bar{\eta} - \eta_0 = +\frac{b}{2} \left(t - t_0 - \frac{x_0}{a} \right).$$

Der durch Einsetzen dieser Ausdrücke in (12) resultirende Werth für u_0 ist sehr complicirt und schwer zu discutiren.

Es ist bemerkenswerth, dass der *Anfang* einer Bewegung in der Ebene $z=0$ sich mit der Geschwindigkeit a fortpflanzt, welche von derjenigen abweicht, die man bei rein periodischen Bewegungen als Fortpflanzungsgeschwindigkeit bezeichnet. In der That, setzt man

$$u_0 = A \sin \alpha t,$$

so resultirt

$$u = A e^{-\beta z} \sin \alpha \left(t - \frac{x}{\omega} \right),$$

wobei gilt:

$$\omega^2 = \frac{2a^2}{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2b}{a} \right)^2}}, \quad \beta = \frac{b}{\omega}.$$

Hat u_0 den Charakter eines der Schwingungsvectoren natürlichen Lichtes, d. h., verhält es sich je eine Zeit lang rein periodisch und wechselt dann plötzlich Amplitude und Phase, so stellt das Integral in Formel (12) oder (13) keineswegs eine rein periodische Function dar. Es ist wahrscheinlich, dass Bewegungen von derartig complicirtem Charakter auf das Auge ebenso wirken, wie ein Gemisch von Schwingungen verschiedenster Perioden; man würde dann aus dem erhaltenen Resultat folgern müssen, dass beim Fortschreiten einfarbigen Lichtes, wie es unsere Lichtquellen liefern, in einem, wie angenommen, absorbirenden Medium alle anderen Farben in sehr geringem Maasse und nach einem je nach den Umständen wechselnden Gesetz neben der ursprünglichen auftreten. Aehnliches würde unzweifelhaft auch für Medien mit andersartiger Dispersion und Absorption stattfinden müssen.

Göttingen, im Juli 1896.

(Eingegangen 25. Mai 1899.)

12. Zur Erklärung der unter gewissen Umständen eintretenden Verbreiterung und Umkehrung der Spectrallinien; von W. Voigt.

In einer kürzlich erschienenen Notiz berichtet Hr. Wanner¹⁾ über die Veränderung des Spectrums einer Natriumflamme, welche eintritt, wenn das ausgesandte Licht wiederholt reflectirt und wiederholt durch dieselbe oder durch andere Natriumflammen hindurchgeleitet wird. Er findet eine Verbreiterung und Umkehrung der *D*-Linien, daneben auch das Auftreten eines schwachen continuirlichen Spectrums in ihrer Umgebung.

Diese Erscheinung, die offenbar in Zusammenhang steht mit der Veränderung der Spectra glühender Dämpfe bei Vergrößerung der Dicke (und wohl auch der Dichte) der strahlenden Schicht, dürfte auf zwei verschiedenen Ursachen beruhen.

Die *erste* von ihnen, die *directe* Veränderung der Schwingungsform durch Absorption, ist in der vorstehenden kleinen Arbeit von mir erörtert, die ich zum Zwecke der Erklärung jener Beobachtungen hier noch einmal zum Abdruck gebracht habe. Ich brauche dem dort Dargelegten nichts weiter hinzuzufügen als den Hinweis, dass die Reflexion an einem absorbirenden Körper in demselben Sinne wirken muss, wie der Durchgang durch einen solchen, da die reflectirte Welle durch die Grenzbedingungen mit der gebrochenen verknüpft ist.

Die *zweite* Ursache, die *Zusammenwirkung* der unabhängig von einander strahlenden Volumenelemente der Flammen, habe ich in einer unlängst erschienenen Arbeit²⁾ gleichfalls behandelt, und eine der dort abgeleiteten Formeln kann benutzt werden, um wenigstens *qualitative* Schlüsse über den hier stattfindenden Vorgang zu gewinnen.

1) H. Wanner, Wied. Ann. 68. p. 143. 1899.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 366. 1899. Eine ältere, wie mir scheint, minder durchgeführte Bearbeitung desselben Problems ist von Zöllner (Pogg. Ann. 142. p. 88. 1871) gegeben.

Für eine Platte von der Dicke l , die in parallelen Schichten incohärente Schwingungen aussendet, habe ich dort den folgenden Werth des Emissionsvermögens abgeleitet¹⁾:

$$(1) \quad E = \frac{4 n k^2 (1 - e^{-4 \pi l n x / \lambda})}{(n^2 (1 + x^2) + 1) (1 - e^{-4 \pi l n x / \lambda}) + 2 n (1 + e^{-4 \pi l n x / \lambda})}.$$

Hierin bedeutet n das Brechungsverhältniss, x den Absorptionsindex, λ die Wellenlänge für die Platte; k ist eine universelle Function der Temperatur allein.

Für so geringe Dicken l , dass $4 \pi l n x / \lambda$ neben Eins vernachlässigt werden kann, ergiebt dies

$$(2) \quad E = \frac{4 \pi l n x k^2}{\lambda};$$

für unendlich grosse Dicken dagegen folgt

$$(3) \quad E = \frac{4 n k^2}{(n + 1)^2 + (n x)^2}.$$

Handelt es sich um einen Körper mit nur *einer* emittirten, bez. absorbirten Farbe, so ist $n x$ im allgemeinen sehr klein und erhebt sich nur in der Nähe jener Farbe zu merklichen Werthen. Nach Formel (2) zeigt dann die Emission einer *dünnen* leuchtenden Schicht wesentlich das gleiche Verhalten, wie $n x$, während nach Formel (3) von der *unendlich dicken* leuchtenden Schicht umgekehrt die maximal absorbirte Farbe am *wenigsten* ausgestrahlt wird und alle anderen Farben nahezu gleich stark erregt worden. Formel (3) ergiebt also für die unendlich dicke Schicht ein continuirliches Spectrum mit einem Absorptionsstreifen, d. h. mit der Umkehrung der ursprünglichen Spectrallinie.

Bei mittleren Schichtdicken wird die Umkehrung schwächer sein, das continuirliche Spectrum wird sich nur in der Umgebung der ursprünglichen Spectrallinie, und zwar in ihrer nächsten Nähe am intensivsten zeigen. Strahlt der Körper mehrere discrete Farben aus, so wird jede von ihnen Veranlassung zu analogen Vorgängen geben.

1) W. Voigt, l. c. p. 380

Diese Resultate stimmen qualitativ durchaus mit Hrn. Wanner's Beobachtungen überein. Quantitative Abweichungen müssen ausser durch die schon oben erwähnte und der Wirklichkeit nicht entsprechende Annahme *zusammenhängender* Schwingungen in parallelen Schichten auch dadurch verursacht werden, dass die Theorie für alle diese Schichten die gleiche Temperatur und somit die gleiche Strahlungsintensität voraussetzt, während die Beobachtungen sich auf Flammen bezogen, bei denen dies keineswegs erfüllt war.

Göttingen, um Pfingsten 1899.

(Eingegangen 25. Mai 1899.)

13. *Die Maasse der elektrischen Grössen*¹⁾;
von K. Schreiber.

Die Forderung, dass die Einheiten sämtlicher physikalischen Grössen durch die Einheiten von Masse, Länge und Zeit auszudrücken seien, ist schon so oft aufgestellt worden, dass man sich mit Recht wundern muss, dass sie noch nicht consequent durchgeführt worden ist. Auf dem Gebiete der Optik ist, soviel mir bekannt, ein dahin zielender Versuch überhaupt noch nicht angestellt worden. In der Wärmelehre ist zwar in einigen der Bücher, welche sich speciell mit den sogenannten absoluten Maassen beschäftigen²⁾, ein Anlauf in dieser Richtung gemacht; aber derselbe scheint nicht allgemeine Anerkennung gefunden zu haben, denn sowohl in den Lehrbüchern, welche die gesammte Physik behandeln, als auch in denen, welche sich speciell auf die Wärmelehre beschränken, wird stets die von Masse, Länge und Zeit unabhängige Definition der Temperatur nach Lord Kelvin³⁾ vorgezogen, ein Beweis, dass man der ersteren nicht recht traut. Es muss also wohl in jener Forderung etwas liegen, was ihre Durchführung erschwert, wenn nicht gar unmöglich macht. Gegen diese letztere Eventualität scheint nun die Thatsache zu sprechen, dass man die Einheiten der elektrischen Grössen auf die Einheiten von Masse, Länge und Zeit zurückgeführt hat: Ohm Volt, Ampère etc. sollen ja nur von den Einheiten jener drei Fundamentalbegriffe abhängige, elektrische Einheiten sein.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass auch für die elektrischen Grössen eine Darstellung der Einheiten durch die Einheiten von Masse, Länge und Zeit unmöglich ist, und somit jene Forderung etwas Unmögliches verlangt.

1) Nach einem am 3. Mai 1899 im Naturw. Vereine f. Neuropommern u. Rügen zu Greifswald gehaltenen Vortrage.

2) Czogler, Dimension u. absol. Maasse p. 66 ff. 1889.

3) Vgl. z. B. K. Schreiber, F. Auerbach, O. Wiedeburg, Wied. Ann. 64. p. 163 u. 754. 1898; 65. p. 648 u. 921. 1898; 66. p. 1186. 1898.

Die gewöhnliche Zurückführung der elektrischen Grössen auf jene drei sogenannten Fundamentalbegriffe lässt sich auf sehr verschiedenen Wegen erreichen. Ein sehr anschaulicher ist der folgende:

Man hänge an eine Waage einen Magnetstab von hinreichender Länge und äquilibriere ihn. Durch das Aufstellen eines zweiten Magnetstabes unterhalb des ersten wird das Gleichgewicht gestört, welches man durch passendes Auflegen von Gewichtstücken wieder herstellen kann. Die gegenseitige Einwirkung zweier Magnetstäbe lässt sich also durch die Schwerkraft gewisser Gewichtstücke äquilibrieren; wir dürfen sie deshalb als eine analoge Kraft bezeichnen. Das Gesetz, nach welchem diese Kraft von den beiden Magnetstäben und ihrer Entfernung abhängt, ist zuerst von Coulomb aufgestellt worden zu einer Zeit, wo die Kraft noch unangegriffen als Fundamentalbegriff der Physik galt. Coulomb fand, dass sie umgekehrt proportional sei dem Quadrate der Entfernung r der einander zugekehrten Enden der beiden hinreichend langen Magnetstäbe. Die Abhängigkeit der Kraft von den Magnetstäben selbst zeigte sich gegeben durch eine messbare Eigenschaft der Enden der Magnetstäbe, der Pole, welche Coulomb Magnetismmenge der Pole nannte. Was man sich darunter vorstellen will, ist gleichgültig; wichtig ist, dass die Magnetismmenge messbar ist. Nehmen wir irgend eine beliebige Magnetismmenge als Einheit an, so ist die Kraft dem Producte der Magnetismmengen der einander zugekehrten Pole proportional, sodass wir also für die Kraft den Ausdruck erhalten:

$$(1) \quad K = \alpha \cdot \frac{\mu \mu'}{r^2},$$

wenn μ und μ' die Magnetismmengen der beiden einander zugekehrten Pole und r ihre Entfernung ist; α ist ein von den Einheiten von K , μ und r abhängiger Factor.¹⁾

Genau dieselbe Beobachtung und daraus zu ziehende Schlussfolgerung machen wir, wenn wir an die Waage eine elektrisch geladene Metallscheibe hängen und eine zweite, eben-

1) Vgl. P. Pietzkes, Unterrichtsblätter f. Mathem. u. Naturw. 4. p. 66. 1898; K. Schreiber, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht 12. p. 139. 1899.

falls geladene darunter stellen, oder wenn wir eine stromdurchflossene Drahtspule aufhängen und eine ebensolche darunter stellen, oder schliesslich, wenn wir entweder einen Magnetstab oder eine stromdurchflossene Drahtspule aufhängen und eine stromdurchflossene Drahtspule, bez. einen Magnetstab darunter stellen. Ueberall lässt sich die gegenseitige Einwirkung durch die Schwerkraft von Gewichtstücken äquilibriren, sodass wir sie durch eine Kraft ausdrücken dürfen.

Das Gesetz der ersten dieser Kräfte ist ebenfalls von Coulomb aufgestellt worden und heisst, wenn wir für die Elektrizitätsmenge, welche ebenfalls einfach als Ausdruck für eine messbare Eigenschaft der elektrisch geladenen Scheibe betrachtet werden soll, eine beliebige Einheit einführen

$$(2) \quad K = \beta \cdot \frac{e \cdot e'}{r^2}.$$

Für gewöhnlich wird nun die Frage, ob die elektrischen und magnetischen Grössen auf Masse, Länge und Zeit zurückführbar seien, von diesen beiden Gesetzen aus beantwortet, indem man α und β gleich 1 setzt und dann als Einheit der Magnetismus- bez. Elektrizitätsmenge [diejenige erhält, welche auf eine ihr gleiche, in der Entfernung 1 von ihr befindliche, die Kraft 1 ausübt. Soll aber die Antwort ohne irgend welche Willkür sein, so muss man auch die Gesetze der beiden anderen, an der Waage festgestellten Kräfte berücksichtigen, denn es ist ja nur historischer Zufall, dass die beiden Coulomb'schen Gesetze früher entdeckt worden sind als die Gesetze der beiden anderen Kräfte.

Bei der experimentellen Darstellung dieser Kräfte wurde von dem Begriffe des elektrischen Stromes i Gebrauch gemacht, welcher mit dem Begriffe der Elektrizitätsmenge durch die Definitionsgleichung

$$(3) \quad i = \frac{e}{t}$$

verknüpft ist, wo t die Zeit ist, in welcher die Elektrizitätsmenge e bei der Stromstärke i durch den Querschnitt des Leiters fliesst, bez. die Zeit, in welcher der Strom i die Elektrizität e durch den Querschnitt des Leiters führt.

Bei der Aufstellung der beiden Gesetze stösst man auf die mathematische Schwierigkeit, dass man dieselben, wenn

man nur endliche Kräfte betrachten will, nicht für alle möglichen Fälle gültig aufstellen kann. Soll der Ausdruck des Gesetzes allgemein gültig sein, so muss man sich auf Elementarkräfte beschränken, aus denen man durch Integration erst die endlichen Kräfte erhält. Es wird aber dadurch die Bedeutung der Gesetze nicht berührt, denn durch die Integration erhält man stets wieder den experimentell sich als richtig erweisenden Werth der Kraft.

Beide Gesetze enthalten trigonometrische Functionen, welche von der Lage der Leitelemente abhängig sind; wir wollen diese Lage so wählen, dass die trigonometrischen Functionen den Werth 1 erhalten; dann heissen die Gesetze:

$$(4) \quad K = \gamma \cdot \frac{i i' dl dl'}{r^2}.$$

$$(5) \quad K = \delta \cdot \frac{\mu i dl}{r^2}.$$

Da die Einheiten, nach denen μ und i gemessen werden, zunächst noch willkürlich sind, so dürfen die Factoren γ und δ nicht vergessen werden.

Die vier Kraftgesetze (1), (2), (4), (5) sind voneinander unabhängig. Will man die Aehnlichkeit zwischen den elektrodynamischen und elektromagnetischen Wirkungen eines geschlossenen Stromkreises zu einer Gleichheit machen, so sind die beiden letzten Kraftgesetze (4) und (5) nicht voneinander unabhängig und man erhält zwischen γ und δ eine ganz bestimmte Beziehung.¹⁾ Da aber durch diese willkürliche Ersetzung der Aehnlichkeit durch eine Gleichheit, wie ich unten zeigen werde, nichts an der ganzen folgenden Discussion geändert wird, so mache ich von ihr keinen Gebrauch.

Wollen wir die Aufgabe, die Einheiten der elektrischen und magnetischen Grössen auf die Einheiten von Masse, Länge und Zeit zurückzuführen, allgemein und ohne jegliche Willkür lösen, so müssen wir die vier Kraftgesetze und die Definition der Stromstärke in Betracht ziehen. Es stehen uns aber dazu auch *nur* diese 5 Gleichungen zur Verfügung.

1) P. Duhem, *Elect. et Magnét.* 3. p. 453. 1892.

Aus den 5 Gleichungen (1 bis 5) erhalten wir zunächst:

$$(6) \quad \mu = r \sqrt{\frac{K}{\alpha}} \quad e = r \sqrt{\frac{K}{\beta}} \quad i = \frac{r}{t} \sqrt{\frac{K}{\beta}}$$

und es bleiben dann zur Bestimmung der vier Proportionalitätsfactoren die Gleichungen:

$$(7) \quad \begin{aligned} \beta &= \gamma v^2, \\ \alpha \cdot \gamma &= \delta^2. \end{aligned}$$

wo $v = r/t$ eine Geschwindigkeit ist. Wie sich durch Combination der Gesetze (2) und (4) leicht zeigen lässt, ist v die sogenannte kritische Geschwindigkeit, wie sie z. B. von Rowland experimentell dargestellt worden ist.

Wir haben also zur Bestimmung von α , β , γ , δ , nur zwei Gleichungen, und da ein System von zwei Gleichungen mit vier Unbekannten nicht zu lösen ist, so ist die Frage, ob die Einheiten der elektrischen und magnetischen Grössen durch die Einheiten von Masse, Länge und Zeit darstellbar sind, mit „Nein“ zu beantworten.

Sollte vielleicht noch einmal ein weiteres fünftes, von den oben gegebenen vierten unabhängiges Kraftgesetz gefunden werden, so wird dadurch nichts an diesem Resultat geändert, denn man würde zwar im System (7) eine dritte Gleichung, gleichzeitig aber auch eine weitere Unbekannte, einen fünften Proportionalitätsfactor erhalten. Dasselbe würde sich ergeben, wenn eines oder das andere der obigen Gesetze sich als nicht unabhängig erwiese; es würde dadurch zwar ein Proportionalitätsfactor, d. h. eine Unbekannte weniger vorhanden sein; gleichzeitig aber hätten wir auch im System (7) eine Gleichung weniger. Stets behalten wir im System (7) zwei Unbekannte mehr als Gleichungen; es bleibt also stets unlösbar.

Die Folgerung aus dieser Unlösbarkeit des Gleichungssystems (7), die Antwort „Nein“ auf die unser Thema bildende Frage, scheint aber dadurch widerlegt zu sein, dass man ja elektrische Grössen durch Masse, Länge und Zeit dargestellt hat: Volt, Ampère etc. sind ja Einheiten, denen angeblich nur die Einheiten jener drei Fundamentalbegriffe zu Grunde liegen. Wie verträgt sich dieses mit jener verneinenden Antwort?

Die Mathematik lehrt, dass ein System von zwei Gleichungen mit vier Unbekannten nicht lösbar ist. Das System wird aber ein lösbares, wenn wir noch zwei weitere, von jenen beiden gegebenen unabhängige Gleichungen herbeischaffen. Da uns nun, wie schon oben gesagt, die Elektrizitätslehre keine weiteren Gleichungen bietet, so müssen wir die Ergänzungsgleichungen willkürlich geben. Diese Willkür gestattet uns, die ergänzenden Bedingungen so zu stellen, dass häufig benutzte abgeleitete Gesetze eine besonders einfache Gestalt erhalten. Nun ist für die Technik besonders wichtig das Gesetz, welches einen Stromkreis durch eine magnetische Schale zu ersetzen lehrt. Dieses Gesetz heisst:

$$\delta \cdot i f = \alpha \cdot m,$$

wo i die Stromstärke, f die Fläche und m das Moment der Schale ist. Es erhält seine einfachste Gestalt, wenn wir $\alpha = \delta$ setzen. Neben diese eine willkürliche Ergänzungsgleichung setze ich, ohne eine besondere Veranlassung dafür zu haben, ganz nach Gutdünken, als zweite $\alpha = 1$. Wir erhalten dann für

$$(8) \quad \alpha = \delta, \quad \alpha = 1$$

das System

$$\alpha = 1, \quad \beta = v^2, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 1.$$

Dieses System ist das sogenannte elektromagnetische, welchem die Einheiten Ohm, Volt etc. angehören.

Wir wollen nun zu $\alpha = \delta$ als zweite Ergänzungsgleichung setzen $\beta = 1$. Wir erhalten dann für

$$(9) \quad \alpha = \delta, \quad \beta = 1$$

das System

$$\alpha = \frac{1}{v}, \quad \beta = 1, \quad \gamma = \frac{1}{v^2}, \quad \delta = \frac{1}{v^2}.$$

Dieses System ist das von Clausius vorgeschlagene elektrostatische.

Da aus der zweiten Gleichung des Systems (7) für $\alpha = \delta$ folgt $\alpha = \gamma = \delta$, so haben wir kein drittes Lösungssystem mehr, in welchem neben $\alpha = \delta$ ein Factor gleich 1 gesetzt werden kann. Wir sind aber durch nichts gezwungen, uns an die von der Technik gebrauchten Gesetze zu halten und können deshalb als Ergänzungsgleichungen wählen

$$(10) \quad \alpha = 1, \quad \beta = 1.$$

Dann erhalten wir die Lösung

$$\alpha = 1, \quad \beta = 1, \quad \gamma = \frac{1}{v^2}, \quad \delta = \frac{1}{v}.$$

Dießes ist das System, welches v. Helmholtz den meisten seiner Arbeiten zu Grunde gelegt hat.

Oder wir setzen willkürlich

$$(11) \quad \beta = 1, \quad \delta = 1,$$

dann finden wir das elektrostatische System von Maxwell

$$\alpha = v^2, \quad \beta = 1, \quad \gamma = \frac{1}{v^2}, \quad \delta = 1,$$

welches meist als das elektrostatische schlechtweg bezeichnet wird, obgleich es vor dem von Clausius nach keiner Richtung hin einen Vorzug hat; eher noch kann man es als Nachtheil desselben ansehen, dass α und δ verschieden sind, sodass die für die Techniker so überaus wichtige Gleichung keine einfache Gestalt erhält.

Die Zusatzgleichungen sind bisher so gewählt worden, dass die Proportionalitätsfactoren entweder dimensionslos wurden, oder ihre Dimensionen ausschliesslich Functionen der kritischen Geschwindigkeit waren. Man ist aber dazu durchaus nicht gezwungen. So haben z. B. Joubin¹⁾ und Lodge²⁾ gesetzt $\delta = 1$, und die daraus folgende Gleichung $\alpha \cdot \beta = v^2$ zerlegt in $\alpha = g^{-1} \text{ cm}^3$ und $\beta = g \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}$ und dabei für die elektrischen Grössen Dimensionen erhalten, in welchen keine gebrochenen Potenzen der Masse vorkommen. Wir wollen die Zusatzgleichungen jetzt gleich so wählen, dass die Beziehungen der Einheiten der elektrischen und magnetischen Fundamentalbegriffe zu denen der mechanischen ganz besonders einfach werden. Zu dem Zwecke setzen wir:

$$(12a) \quad \gamma = g \text{ cm}^{-1}, \quad \delta = \text{cm sec}^{-1},$$

$$(12b) \quad \alpha = \delta, \quad \delta = g \text{ cm sec}^{-1},$$

$$(12c) \quad \gamma = g^{-1} \text{ cm}, \quad \delta = \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-2}.$$

1) P. Joubin, Journ. de Physique (3) 5. p. 398. 1896; 6. p. 57. 1897.

2) O. J. Lodge, Neueste Anschauungen über Elektrizität. Anhang p., deutsche Uebersetzung p. 519. 1896.

Mit diesen drei Paaren von Zusatzgleichungen erhalten wir folgende drei Systeme von Proportionalitätsfactoren:

$$\begin{array}{ll}
 \alpha = g^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-2}, & \beta = g \text{ cm sec}^{-2}, \\
 \gamma = g \text{ cm}^{-1}, & \delta = \text{cm sec}^{-1}, \\
 \alpha = g \text{ cm sec}^{-2}, & \beta = g \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-4}, \\
 \gamma = g \text{ cm sec}^{-2}, & \delta = g \text{ cm sec}^{-2}, \\
 \alpha = g \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-4}, & \beta = g^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-2}, \\
 \gamma = g^{-1} \text{ cm}, & \delta = \text{cm}^2 \text{ sec}^{-2}.
 \end{array}$$

Drücken wir nun in diesen drei Systemen die Einheiten der Magnetismusmenge μ und der Elektrizitätsmenge e aus, so erhalten wir der Reihe nach:

$$\begin{array}{ll}
 \mu = g, & e = \text{cm}, \\
 \mu = \text{cm}, & e = \text{sec}, \\
 \mu = \text{sec}, & e = g.
 \end{array}$$

Dieses Beispiel zeigt zur Genüge, dass wir nicht nur für die Einheiten der Magnetismus- und der Elektrizitätsmenge die Einheiten der Masse oder der Länge oder der Zeit ganz nach Belieben erhalten können, sondern dass wir auch die Einheit jeder beliebigen mechanischen Grösse zur Einheit jeder beliebigen elektrischen Grösse machen können. Ein Resultat, welches offenbar absurd ist. Da nun die letzten drei Systeme nach demselben Princip abgeleitet sind, wie die ersten vier in der Wissenschaft schon besprochenen, so muss in dem ganzen Princip der Ableitung ein Fehler stecken und dieser liegt eben darin, dass man Lösungen eines Systems von zwei Gleichungen mit vier Unbekannten gegeben hat, während doch die Mathematik lehrt, dass ein solches System unlösbar ist.

Wir finden also auf Grund dieses mathematischen Satzes als Resultat, dass die Einheiten der elektrischen und magnetischen Grössen sich nicht durch die Einheiten von Masse, Länge und Zeit darstellen lassen.

Der praktischen Verwendbarkeit der Einheiten Volt, Ohm etc. geschieht natürlich dadurch gar kein Abbruch.

(Eingegangen 6. Mai 1899.)

14. Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten; von G. Jäger.

Zu einer unter obigem Titel von mir veröffentlichten Notiz¹⁾ machte Hr. W. Voigt einige Bemerkungen, die ich nicht ohne Entgegnung lassen möchte.

1. Meine Angabe, Hr. Voigt's Annahmen führten auch für Flüssigkeiten zum Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz, bezeichnet Hr. Voigt als ein Missverständniss und giebt an, er gelange zum van der Waals'schen Gesetz. Dazu bemerke ich: In den Göttinger Nachrichten, Jahrg. 1896, p. 345, findet sich der Satz: „Da die Geschwindigkeit w bis $w + dw$ der Anzahl $\alpha_i(w)dw$ Theilchen jeder Volumeneinheit eignet, so ist die Anzahl der von dieser Gattung pro Zeit- und Flächeneinheit austretenden gleich $w \alpha_i(w)dw$.“ Definiren wir den Druck als Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit getragen wird, so folgt, wie ich behauptet habe, aus der angeführten Annahme das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz. Erst in seiner dritten Arbeit führt Hr. Voigt das sogenannte Covolumen b ein und glaubt damit, seinen Beweis für die Gleichheit der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle in flüssigem und gasförmigem Zustande strenge geführt zu haben. Ich bestritt dies und rechtfertigte es mit dem Hinweise auf die unter Nr. 15 angeführte Arbeit meiner früheren Notiz.²⁾

2. Sagt Hr. Voigt: „Hr. Jäger hat die ganz präcis formulirten Einwände, die ich gegen seine Betrachtungsweise gemacht habe, nicht berücksichtigt, sondern begnügt sich damit, dass gewisse seiner Endformeln mit der Erfahrung stimmen. Indessen ist letzteres doch nicht ausreichend, um eine Theorie

1) G. Jäger, Wied. Ann. 67. p. 894—898. 1899.

2) G. Jäger, l. c.

zu rechtfertigen.“ Dieser Bemerkung ist in der von mir gemachten Behauptung Rechnung getragen, dass sämmtliche bisher gelieferten Arbeiten über die kinetische Theorie der Flüssigkeiten nicht völlig einwurfsfrei sind. Meine in den früheren Arbeiten gegebene Darstellung nach Hrn. Voigt's Bemerkung umzuändern, habe ich unterlassen, weil ich ebenso wie Hr. Voigt nicht im Stande bin, die strenge mathematische Formulirung der kinetischen Theorie des flüssigen Zustandes durchzuführen. Indess liefert meine Theorie, wenn auch die mathematischen Entwicklungen nicht streng sind, mit der Beobachtung übereinstimmende Endformeln, und unterscheidet sich darin von der gleichfalls nicht strengen Voigt'schen, bei der dies nicht der Fall ist.

3. Habe ich mich gegen die Anwendung der Reibungsformel für verdünnte Gase auf Flüssigkeiten gewendet, weil sich daraus Folgerungen ziehen lassen, welche mit den Anschauungen der kinetischen Gastheorie, wie sie hauptsächlich von Clausius begründet worden sind, in directen Widerspruch gerathen. Wir stellen uns die Molecüle entweder als vollkommen elastische Körper oder als Kraftcentren vor. Beides sind der Erfahrung entnommene Bilder, was ja immer für eine Theorie unbedingt nothwendig ist. Wenn ich nun bei der Annahme starrer Kugeln mir dann erlaube, deren Volumen beim Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand fast um das Hundertfache zu verkleinern, so breche ich dadurch mit aller Erfahrung, indem es keinen möglichst vollkommen elastischen festen Körper giebt, der eine derartige Volumenänderung zuliesse. Nehmen wir selbst den inneren Druck der Flüssigkeiten auf viele Tausende Atmosphären an, so lässt sich mit dieser Kraft das Volumen elastischer Körper kaum um einige Procente ändern. Gegen diese ausserordentliche Erweiterung einer bereits klassisch gewordenen Anschauung habe ich mich in erster Linie gewendet und werde auch weiterhin diese Ansicht vertreten. Dass ich in meiner Bemerkung aus Versehen anstatt „Volumen“ das Wort „Durchmesser“ gebrauchte, beeinflusst das soeben Gesagte in gar keiner Weise.

4. Müssen wir daher nach dem eben Gesagten annehmen, dass der Radius eines Molecüles entweder constant ist, oder

dass wir es mit einem Radius gar nicht zu thun haben, wenn wir nämlich das Molecül als Kraftcentrum auffassen. Damit wird auch die Anmerkung des Hrn. Voigt hinfällig, es brauche die einfache Formel für den Reibungscoefficienten keine constante Grösse zu ergeben.

Sehen wir von dem Versehen (Volumen — Durchmesser) ab, so scheinen mir die Berichtigungen von Hrn. Voigt an meiner früheren Notiz nicht begründet zu sein.

(Eingegangen 31. Mai 1899.)

15. Ueber die Coagulation kolloidaler Lösungen; von J. Stark.

Wenn auch vielleicht nicht sämtliche, so sind doch die meisten colloidalen Lösungen, wie aus ihrem ganzen physikalischen Verhalten hervorgeht, keine eigentlichen Lösungen, sondern sehr feine Suspensionen.¹⁾ Zweifellos gilt dies von den colloidalen Metall- und Sulfidlösungen.

Es liegt auf der Hand, dass man die Coagulation oder Flockenbildung in colloidalen Metallösungen nicht, wie E. Grimaux²⁾ bei Kieselsäure und Ferrihydrat, auf eine Wasserentziehung zurückführen kann. J. M. van Bemmelen³⁾ vermuthet in ihr eine Capillaritätserscheinung. C. Barus und E. A. Schneider⁴⁾ wenden auf sie die Theorie an, die C. Barus⁵⁾ zur Erklärung der Flockenbildung in groben Suspensionen gebildet hat. In einer früheren Abhandlung⁶⁾ von mir ist durch einen Versuch gezeigt, dass diese Theorie unzureichend ist.

Ich studirte die Flockenbildung in einer rothen, blauen und violetten Gold- und einer gelben Silber- und Arsentrisulfidlösung. Zur Coagulation diente eine Zinkchloridlösung.

In den Flocken, die aus den genannten Lösungen durch Zinkchlorid ausgefällt werden, sind unter Umständen schon mit freiem Auge kleine Luftbläschen zu erkennen, unter dem Mikroskop zeigen sie zahllose als kreisförmige schwarze Punkte erscheinende Luftbläschen. Unter dem Recipienten einer Luftpumpe steigen die Flocken schon nach wenigen Pumpenzügen

1) C. Barus u. E. A. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 278—198. 1891.

2) E. Grimaux, Compt. rend. 98. p. 1578—1581. 1884.

3) J. M. van Bemmelen, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. 5. p. 37—114. 1888; Beibl. 13. p. 63. 1889.

4) C. Barus u. E. A. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 285—293. 1891.

5) C. Barus, Bull. of the U. S. Geolog. Survey. 36. p. 508—558 1885; Beibl. 12. p. 563. 1888.

6) J. Stark, Wied. Ann. 68. p. 119. 1899.

an die Oberfläche der Flüssigkeit und geben hier reichlich Luft ab. Wird kochende Zinkchloridlösung zur kochenden kolloidalen Lösung gegeben, so tritt die Flockenbildung viel langsamer und weniger ausgeprägt ein.

Die untersuchten kolloidalen Lösungen verhalten sich demnach hinsichtlich der Flockenbildung wesentlich genau wie grobe Suspensionen. Sie sind eben auch Suspensionen, wenn auch sehr feine. Für ihre Coagulation gilt daher dieselbe Erklärung, die ich ¹⁾ für die Flockenbildung in groben Suspensionen gab.

München, Physik. Inst. d. Univ., April 1899.

1) J. Stark, Wied. Ann. 68. p. 119—121. 1899.

(Eingegangen 28. Mai 1899.)

16. *Ueber eine neue Erscheinung bei elektrischen Entladungen in verdünnten Gasen; von Ludwig Fomm.¹⁾*

Legt man um eine Glasröhre zwei Ringe von dünnem Drahte und verbindet dieselben mit den Polen eines Inductoriums, so zeigen sich beim Evacuiren der Röhre folgende Erscheinungen:

Die Glasröhre hatte eine Länge von 20 cm, einen Durchmesser von 3 cm und war mittels eines seitlich angeblasenen Rohres mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Die Ringe aus 0,5 mm starkem Aluminiumdrahte waren in gegenseitiger Entfernung von 15 cm angebracht und mit den Polen eines Inductoriums von 15 cm Maximalfunkenlänge in Verbindung.²⁾

Bei den ersten Pumpenzügen hat man ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei den gewöhnlichen Geissler-Röhren. Zuerst funkenartige Entladung, dann Auftreten von positivem und negativem Licht, Bildung eines dunklen Raumes und Schichtung des positiven Lichtes.

In Röhren mit äusseren Elektroden treten nur oscillatorische Entladungen auf, da die Elektroden, in unserem Falle die Ringe, die eine Belegung, das leitende Gas die andere Belegung eines Condensators darstellen, während das Glas die Rolle des Dielectricums übernimmt.

Bei solchen Entladungen erscheinen beide Elektroden für das Auge gleichzeitig als Anode und Kathode. Mit Hilfe eines Magneten, dessen Kraftlinien senkrecht zur Röhrenaxe verlaufen, lassen sich jedoch leicht die übereinander gelagerten Erscheinungen trennen.

Bei weiterem Evacuiren bildet sich concentrisch zu den Ringen an der inneren Glaswand ein blauer Ring und aus der

1) Aus den Sitzungsberichten der mathematisch-physikalischen Klasse der k. bayer. Akad. d. Wissensch. 27. Heft 3. 1898 mitgetheilt vom Verfasser.

2) Die für diese Versuche geeigneten Röhren verfertigt Ebermayr, Glastechniker in München.

Mitte desselben quillt scheinbar positives Licht, den ganzen Querschnitt der Röhre erfüllend und sich allmählich schichtend.

Das blaue Licht unter den Ringen wächst dann sowohl seitlich als gegen die Röhrenaxe hin, bis es den Querschnitt ganz ausfüllt, während das positive Licht allmählich verschwindet.

Jetzt tritt eine merkwürdige Erscheinung auf. Während das Vacuum höher wird, löst sich das blaue Licht unter den Ringen von den Glaswänden los und schnürt sich in der Ringebene gegen deren Mittelpunkt zusammen, sodass ein Doppelkegel entsteht, dessen Spitze im Mittelpunkt des Ringes sitzt.

Der vordere Theil verwandelt sich dann in einen langgestreckten graublauen Strahl, während der hintere Kegel, d. h. der der anderen Elektrode abgewandte Kegel, zu einem wulstartigen Gebilde wird.

Diese blaugrauen Strahlen zeigen nun alle Eigenschaften von Kathodenstrahlen. Sie breiten sich unbekümmert um die Stellung des zweiten Ringes aus, stehen in ihrer Hauptmasse senkrecht zur Ringebene, gleichgültig, welche Neigung dieselbe zur Axe der Glasröhre haben mag, erwecken, wo sie an die Glaswand treffen, lebhafte Phosphoreszenz, setzen ein in ihren Weg gestelltes Rädchen in Bewegung und werden vom Magneten abgelenkt, wobei sie sich um den Mittelpunkt des Ringes als Ausgangspunkt drehen. Der Wulst dagegen, der als rückwärtige Fortsetzung dieser Strahlen zu betrachten ist, unterliegt dem Einfluss des Magneten weniger.

Bei Anwendung von zwei Ringen als Elektroden entstehen diese blaugrauen Strahlen nur in dem Raume zwischen den beiden Elektroden. Verbindet man dagegen nur einen Ring mit dem Inductorium, während man den freien Pol des letzteren zur Erde ableitet, so treten diese Strahlen auf beiden Seiten des Ringes auf.

Ist das Vacuum hoch genug, so werden diese Strahlen allmählich unsichtbar und sind nur mehr an ihrer phosphorescenzerregenden Wirkung zu erkennen; zugleich bildet sich zu beiden Seiten der Ringe ein dunkler Streifen auf dem Glase, dem ein breiter phosphorescirender sich anschliesst.

Schaltet man zwischen die Ringe eine metallische Platte, welche die Röhre ziemlich gut abschliesst, so verhält sich diese wie eine metallische Trennungsfläche in einem Elektro-

lyten. Die Platte wird zur Elektrode und sendet intensive Strahlen aus senkrecht zu ihrer Oberfläche und zwar aus ihrem Mittelpunkte, welche lebhafte Phosphoreszenz und Röntgenstrahlen erzeugen. Dasselbe findet auch statt, wenn die Platte in ihrer Mitte durchbohrt ist.

Was für eine Metallplatte gilt, findet auch bei mehreren statt; sobald dieselben als Trennungsflächen auftreten, übernehmen sie die Rolle von Elektroden.

(Eingegangen 7. Juni 1899.)

17. Einige Versuche mit dem Wehnelt-Interruptor; von Ernst Lecher.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Abth. IIa.
Bd. 108, 8. Juni 1899.)

Der mit einem guten Wehnelt-Unterbrecher erzeugte Funke ähnelt in seinem äusseren Ansehen sehr einem elektrischen Lichtbogen; es liegt daher die Idee nahe, den Einfluss eines starken magnetischen Feldes auf diese Erscheinung zu untersuchen. Der Einfluss eines solchen Feldes ist ja bekannt¹⁾, hier aber liegen die Bedingungen günstiger, sodass die Wirkung eine überraschend auffallende ist.

Als Stromquelle dienten 30 Accumulatoren, als Inductorium ein grosser Apparat von Max Kohl von 40 cm Schlagweite. Der Condensator war ausgeschaltet.

Alle Versuche ergaben nun eine bestimmte *Richtung* des Secundärstromes und zwar entsprach dieselbe einer *Unterbrechung* des Primärstromes.

Lässt man den Funken zwischen zwei dünnen (Durchmesser $\frac{1}{2}$ —1 mm), in einer Linie liegenden Drahtelektroden überschlagen, so erglüht die positive Elektrode bis zu einer Ausdehnung von ungefähr 3 cm und schmilzt vorne zu einer Metallperle zusammen; beim Commutiren springt die Erscheinung auf die andere Seite über. Auch Kugelelektroden zeigen auffallend diese ungleiche Erhitzung.

Diese Einseitigkeit der Stromrichtung lässt den Funken als ein sehr bequemes und brillantes Demonstrationsmittel für die Bewegung eines stromdurchflossenen Leiters im magnetischen Felde erscheinen.

Es ist aber dabei der Einfluss des aufsteigenden warmen Luftstromes und die richtende Kraft des Funkens selbst nicht zu übersehen. Zwischen zwei horizontal in einer Linie gegenüberstehenden Spitzen, welche durch konisches Zufeilen eines etwa 8 mm dicken Messingdrahtes hergestellt sind, ist der

1) J. Precht, Wied. Ann. **66**, p. 695. 1898.

Funke fast gerade horizontal; nur in der Mitte bemerkt man eine ganz leichte Wölbung als Folge des durch die Wärme aufsteigenden Luftstromes. Viel kräftiger wird natürlich die Wirkung, wenn der Funke vertical ist. Fig. 1 giebt eine merk-

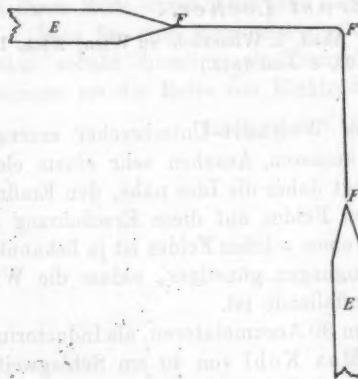


Fig. 1.

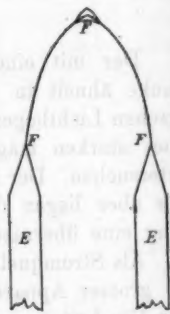


Fig. 2.

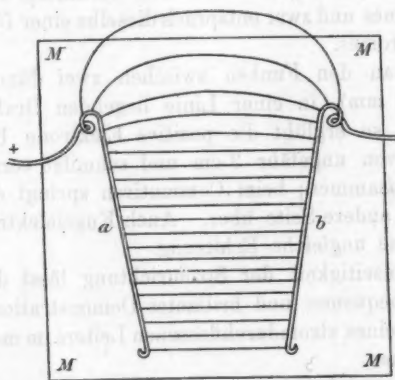


Fig. 3.

würdige Funkenform: die Bahn ist vollständig rechteckig gebogen. *EE* stellt die Elektroden dar, *FFF* charakterisirt die Funkenbahn.

Von den vielen abenteuerlichen Formen dieses Funkens sei noch eine Art von gothischem Spitzbogen (Fig. 2) erwähnt,

den zwei parallel nach aufwärts gerichtete Spitzen gewähren. Nach abwärts kann man die Spitzen nicht stellen, weil dann der warme Luftstrom den Funken immer von den Spitzen weg hinaufhebt.

Nimmt man zwei mässig gegeneinander geneigte Drähte, die in einer Verticalebene liegen (*a* und *b* in Fig. 3), so setzt der Funke unten, wo die Bahn am kürzesten ist, ein und läuft, durch den warmen Luftstrom getrieben, hinauf. Ist dieser Luftstrom sehr stark, so wird der Funke oben ausgeblasen, setzt unten wieder ein etc. Diese Erscheinung ist ja ihrem Wesen nach, besonders mit Tesla-Entladungen, schon beobachtet worden; doch ist das Phänomen hier viel intensiver. Manchmal bleibt der Lichtbogen oben stehen, dann kann man denselben ausblasen, worauf er unten wieder einsetzt etc.

Reizend aber wird diese Entladung, wenn man senkrecht zur Draht- und Funnenebene ein starkes magnetisches Feld *M* bringt. Ich nahm zur Felderzeugung einen sehr grossen Elektromagneten, der mit einer Dynamomaschine gespeist wurde. Werden nun durch die Kraftlinien des Feldes die Funkenbahnen hinaufgedrückt, so folgt auf das Einsetzen unten ein so rasches Hinaufwandern, Abreissen und neuerliches Einsetzen, dass das Ganze eine breite flammende Fläche darstellt. Durch allmähliches Schwächen des Funkens (Einschalten von Widerstand in die Primärleitung) löst sich diese Flamme in zarte, nach aufwärts wogende Streifen auf, wie dies Fig. 3 anzudeuten versucht. Kehrt man mit dem magnetisirenden Strome die Kraftlinienrichtung um, so bleibt der Funke unten. Bei schwächeren Funken ist die Ausbiegung nach abwärts sehr auffallend, weniger aber bei stärkeren Entladungen, weil hier der aufsteigende Luftstrom schon zu kräftig entgegenwirkt.

Folgender Versuch bildet eine Art Analogie zum Barlow'schen Rädchen.

Die eine Leitung des hochgespannten Secundärstromes geht isolirt durch eine Bohrung¹⁾ des Magnetspolschuhes hindurch und endet vorne im Centrum in einer kleinen Scheibe (Durchmesser 2,5 cm, Dicke 2 mm), mit abgerundeten Kanten²⁾ *a*

1) Wie solche für die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes meistens vorhanden sind.

2) Scharfe Kanten lassen die Erscheinung weniger deutlich werden.

in Fig. 4; in derselben Ebene ist als zweite Elektrode ein concentrisch gestellter Drahring b angebracht. Ist zunächst der Magnet nicht erregt, so geht der Funke von a vertical aufwärts nach dem Ringe b . Treten aber vom Polschuhe M zahlreiche Kraftlinien aus, so rotirt der Funke, wobei er sich krümmt; der mittlere Theil eilt voraus, während die Ansatzstellen nachschleifen. — Fig. 4 sucht die Erscheinung zu charakterisiren; man sieht nicht einzelne Funken, sondern es ist das ganze Rad mit rotirenden, gekrümmten

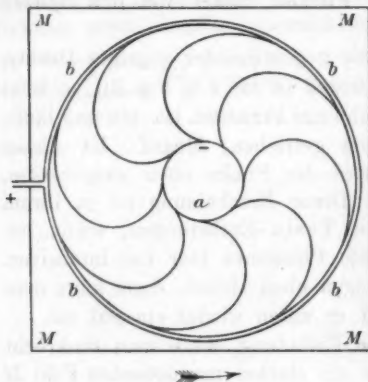


Fig. 4.

Lichtspeichen scheinbar auf einmal bedeckt. Es gleicht das Phänomen in seinem äusseren Anblicke den bekannten Feuerwerksrädern. Commutiren des magnetisirenden Stromes ändert den

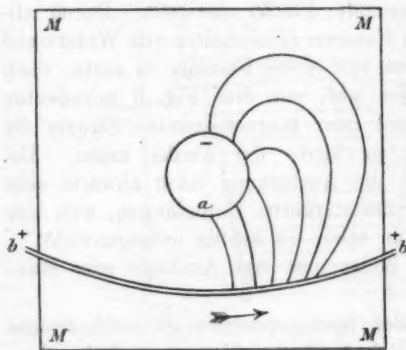


Fig. 5.

Sinn der Drehung, ebenso Commutiren des Primärstromes; doch scheint der Versuch besser zu gehen, wenn der äussere Ring den positiven Pol bildet. In der Zeichnung Fig. 4 ist die Funkenbahn nur charakterisirt, in Wirklichkeit stehen die Funkenstreifen viel enger.

Bemerkenswerth erscheint mir hier das Vorseilen der Funkenmitte, ein Beweis, dass die richtende Kraft oder die Steifigkeit des Funkens in der Mitte am schwächsten ist, da

ja sowohl die magnetische Feldstärke als auch die Stromstärke längs der ganzen Funkenbahn gleich gross sind.

Nimmt man den äusseren Ring viel grösser und stellt ihn excentrisch, so sieht die Erscheinung wie in Fig. 5 aus, der Funke sucht zu rotiren, reisst, wenn er zu lang geworden ist etc. Auch hier sieht man alle Streifen gleichzeitig und es haben alle gleichzeitig die entsprechende Bewegungsrichtung.

Das nun zu schildernde Experiment bildet eine Art Analogie zu Faraday's Pendel.

Man stelle auf einen Magnetpol einen Eisencylinder (Durchmesser 3—6 cm, Höhe 10—20 cm). Ueber diesen Cylinder stürze man zur Isolirung ein verkehrtes, möglichst knapp anschliessendes Batterieglas oder eine oben rund zugeschmolzene Glasröhre. Um dieses Glas ist in ungefähr $\frac{1}{3}$ Höhe ein Draht ring als Elektrode gewickelt; die andere Elektrode ist eine horizontale Metallscheibe, die genau centrisch so oben über dem Glasylinder liegt, dass der Metallrand allseitig etwas über das Glas hervorragt. Die Funkenbahn ist dann vertical längs der Glaswand. Sowie der Magnet erregt ist, beschreibt der Funke eine Cylinderfläche, im richtigen Sinne senkrecht zu dem Kraftfelde um Glasylinder und Magneten rotirend. Diesen Versuch machte bekanntlich im luftleeren Raum De la Rive; doch ist meine Anordnung viel bequemer und hat vor allem den Vortheil, dass man dieselbe sehr leicht variiren kann. Statt um den Glasylinder einen Draht zu wickeln, nähere man der Cylinderfläche eine Kugel; die zweite Elektrode ist eine grössere Kugel, die man, an einer Glasstange befestigt, in der Hand hält. Dann biegt sich bei passender Lage der beiden Kugeln der Funkenfaden spiralig um den Magneten herum, wie dies ja für biegsame Leiter schon längst bekannt ist. Nur ist die Funkenbahn biegsamer als der weichste Kupferdraht und dreht sich den verschiedenen Stellungen der oberen Kugeln entsprechend wie eine Schlange; oft schlüpft der Funke in seinem Bestreben des Aufwickelns oben über den Rand des Glases, um sich immer wieder von Neuem aufzuwickeln.

Man kann auch den Polschuh selbst zu der einen Elektrode machen und erhält dann die bizarrsten Formen. Es habe der Elektromagnet z. B. eine grosse Durchbohrung von etwa

6 cm Durchmesser und zwar sei die Axe dieser Durchbohrung den Kraftlinien parallel. In dieser Axe liege dann die zweite Elektrode, eine kleine Kugel. Solange diese Elektrode ausserhalb des Polschuhes ist, springt der Funke in spiraliger Windung gegen die Kante des Hohlraumes, da ja eine Componente der schief gegen die Kraftlinien liegenden Funkenbahn die Ablenkung verursacht. Schiebt man nun die Kugel langsam gegen den Magneten, so wird die Wirkung zuerst stärker, um dann, wenn die Kugel im Hohlraum ist, zu verschwinden: im Inneren sind ja keine Kraftlinien.

Stellt man zwei parallele Drahtelektroden einer Magnetfläche so gegenüber, dass der Funke von der einen Drahtspitze in den Magnet hineinspringt, um dann in einem zweiten Funken aus der Magnetfläche in die zweite Drahtspitze zurückzuschlagen, so beschreiben beide Funken Kegelmäntel mit ihren Spitzen an dem Drahtende, doch erfolgen die zwei Rotationen in entgegengesetztem Sinne.

Alle die geschilderten Versuche ergeben:

1. eine starke Beweglichkeit des Wehnelt-Funkens im magnetischen Felde;

2. eine bestimmte Stromrichtung des Funken und zwar eine solche, wie sie einer *Unterbrechung* des Primärstromes entspricht. Der Wehnelt'sche Unterbrecher wirkt somit bei der Unterbrechung, nicht aber beim Schliessen des Primärstromes.

Zum Schlusse möchte ich auch noch erwähnen, dass alle diese Experimente glänzende Vorlesungsversuche abgeben.

Prag, Physikal. Institut der deutschen Universität.

(Eingegangen 12. Juni 1899.)

g
e
-
r
-
n
n
n
n
m

t-
t-
en
x-
it
a-

m

ar
es
ei
r-
le